YLIDANIONEN ALS SCHLÜSSELREAGENZIEN NEUER PRÄPARATIVER METHODEN UND NATURSTOFFSYNTHESEN

Ein Beitrag zur Chemie von Ketenylidentriphenylphosphoran und Cyanomethylentriphenylphosphoran

von

Martin Schmidt

aus

Lehrberg

Disbui. Erlangen
1986

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

YLIDANIONEN ALS SCHLÜSSELREAGENZIEN NEUER PRÄPARATIVER METHODEN UND NATURSTOFFSYNTHESEN

Ein Beitrag zur Chemie von Ketenylidentriphenylphosphoran und Cyanomethylentriphenylphosphoran

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Martin Schmidt

aus

Lehrberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung:	12.12.1986
Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. G. Nollau
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. H.J. Bestmann
Zweitberichterstatter:	Priv.-Doz. Dr. R.W. Saalfrank

Danken möchte ich an dieser Stelle

Herrn Prof. Dr. Hans-Jürgen Bestmann für die Aufgeschlossenheit und die wertvollen Ratschläge, mit denen er neue Entwicklungen innerhalb dieser Arbeit stets unterstützte, sowie für sein Engagement bei der Beantragung eines Stipendiums,

meiner Freundin Elvira Bierdel, die bei der schriftlichen Abfassung dieser Arbeit zeitraubende Detailarbeiten übernahm,

meinen Freunden Dr. R. Schobert, Dipl.-Chem. R. Pichl, Dipl.-Chem. K. Mederer und R. Dostalek, die nicht nur im Labor stets für gute Stimmung sorgten, sondern auch fachlich mit Rat und Tat zur Stelle waren,

Dr. T. Clark für die Durchführung von ab-initio-Berechnungen ,

den Herren Dr. Th. Röder und Dr. M. Feigel für ihren engagierten Einsatz bei der Lösung spezieller kernresonanzspektroskopischer Probleme,

Herrn Dipl.-Chem. J. Glasbrenner für die Durchführung einer chromatographischen Trennung,

Herrn J. Günthner für die stets umgehende Aufnahme von Massenspektren,

den Herren Böller und Entian für mechanische Maßarbeit,

allen anderen Institutsangehörigen für ihr stets freundliches Entgegenkommen,

sowie meinen Mitarbeiterpraktikanten, die mit großer Motivation den Fortgang dieser Arbeit beschleunigten.

Aller
Anfang ist leicht,
und die letzten Stufen
werden am seltensten
erstiegen.

Johann Wolfgang von Goethe

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538114_0003

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Allgemeiner Teil	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Erzeugung und präparative Nutzung von Ylid-Anionen	2
1.2.1.	Definition des Begriffs	2
1.2.2.	Ylid-Anionen vom 1,1-dicarbanionoiden Typ	3
1.2.2.1	Lithio-methylen-triphenylphosphoran	3
1.2.2.2.	Benzoyl-lithio-methylen-triphenylphosphoran	5
1.2.2.3.	Tosyl-lithio-methylen-triphenylphosphoran	6
1.2.2.4.	(Methoxycarbonyl)-lithio-methylen-triphenylphosphoran	7
1.2.3.	Ylid-Anionen vom 1,3-dicarbanionoiden Typ	8
1.2.3.1.	3-Lithio-2-oxo-propyliden-triphenylphosphoran	8
1.2.3.2.	Lithiierung von Diacetyl-methylen-triphenylphosphoran	10
1.2.3.3.	Michael-Addition von Lithiumorganylen an γ,δ-ungesättigte Acylylide	11
1.3.	Ketenylidentriphenylphosphoran	13
2.	Spezieller Teil	17
2.1.	Ein neues Aufbauprinzip für Ketone	17
2.1.1.	Kettenverlängernde Difunktionalisierung von Grignardreagenzien	19

		Seite
2.1.1.1	Reaktionsmechanismus	19
2.1.1.2.	Beispiele dargestellter Acylylide	22
2.1.2.	Carbonylolefinierung von Acylyliden	24
2.1.3.	Pheromonsynthesen	27
2.1.3.1.	Carbonylhomologe von Lepidoptera-Pheromonen	27
2.1.3.2	9-Oxo-E-2.-decensäure (Königinnensubstanz)	29
1.3.3.	Pheromone der Spezies Orgyia pseudotsugata	31
1.3.4.	Pheromone der Spezies Carposina niponensis	36
1.3.5	(3S,6R)- und (3S,6S)-3-Hydroxy-1,7-dioxaspiro[5.5]undecan - eine Komponente des Olivenfliegenpheromonkomplexes (Dacus oleae)	38
2.2.	Natrium-cyanomethylentriphenylphosphoran	51
2.2.1.	Struktur und Reaktivität	52
2.2.2.	Umsetzung mit Halogenverbindungen	59
2.2.2.1.	1-Cyano-alkylidentriphenylphosphorane	59
2.2.2.2.	Darstellung α-verzweigter, α,β-ungesättigter Nitrile	63
2.2.3.	Umsetzung mit Carbonsäureestern	67
2.2.3.1.	Acylcyanomethylentriphenylphosphorane	67
2.2.3.2.	Alkinylnitrile	71
2.2.4.	Umsetzung mit Aldehyden	73
2.2.4.1.	Alkenylcyanomethylentriphenylphosphorane	73
2.2.4.2.	(n+1)-Cyano-(n, n+2)-alkadiene	78

		Seite
2.2.5.	Umsetzung mit Epoxiden	83
2.2.5.1.	Neutrale Hydrolyse des Primärprodukts - Synthese von γ-Hydroxynitrilen	83
2.2.5.2.	Alkalische Hydrolyse des Primärprodukts - Synthese von γ-Butyrolactonen	86
2.2.5.3.	Silylierung des Primärprodukts - Synthese von α-Methyleno-γ-butyrolactonen	90
2.2.5.3.1.	1-Cyano-3-(trimethylsilyloxy)-alkyliden-triphenylphosphorane	90
2.2.5.3.2.	2-[2'-(Trimethylsilyloxy)alkyl]-acryl-nitrile	93
2.2.5.3.3.	α-Methyleno-γ-butyrolactone	95
2.2.5.4.	Umsetzung mit Epibromhydrin	102
2.2.6.	Zusammenfassende Betrachtungen	106
3.	Experimenteller Teil	107
4.	Zusammenfassung	187
5.	Literaturverzeichnis	199

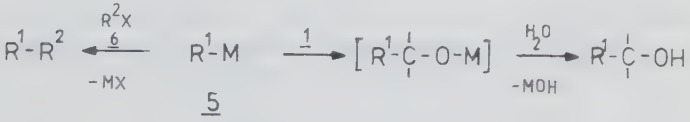
1. Allgemeiner Teil

1.1. Einleitung

Es gibt wohl nur wenige Synthesen organischer Zielmoleküle, in deren Verlauf nicht wenigstens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung neu gebildet wird. Viele Reaktionen, die unter C-C-Verknüpfung ablaufen, gehören daher zu den bedeutendsten der organischen Chemie. Klassische Beispiele hierfür sind die Carbonylolefinierung sowie die Umsetzungen metallorganischer Reagenzien mit Elektrophilen. Erstere wurde 1953 von Georg Wittig[1)] und seinem Mitarbeiter Geissler entdeckt und hat sich längst zu einer Standardmethode für die Synthese von Olefinen entwickelt:
Aldehyde oder Ketone 1 reagieren mit Alkylidentriphenylphosphoranen 2 zu Alkenen 3 und Triphenylphosphanoxid 4.

1 2 3 4

Im Gegensatz dazu werden bei der Umsetzung von Metallorganylen 5 mit Carbonylverbindungen 1 oder Alkylhalogeniden 6 C-C-Einfachbindungen geknüpft:



5

Diese Arbeit stellt nun präparative Methoden vor, die zwei aufeinanderfolgende C-C-Verknüpfungen ermöglichen, wobei die erste jeweils vom metallorganischen Typ ist, die zweite eine Wittigreaktion.
Charakteristikum dieser Reaktionsfolgen ist das intermediäre Auftreten sogenannter Ylid-Anionen, für die in der Literatur bereits

Beispiele existieren. In den folgenden Kapiteln sollen deshalb kurz die wichtigsten bisher bekannten Methoden zur Erzeugung und präparativen Nutzung dieser Spezies beschrieben werden.

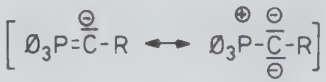
1.2. Erzeugung und präparative Nutzung von Ylid-Anionen

1.2.1. Definition des Begriffs

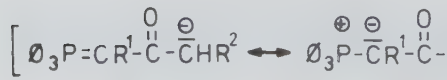
Spaltet man aus einem Phosphoran 7 mittels starker Base ein Proton ab, so bezeichnet man das resultierende negativ geladene Teilchen 8 als Ylid-Anion:

7 8

Die Deprotonierung kann entweder an einem der Reste R^1, R^2, R^3 erfolgen oder aber am ylidischen Kohlenstoffatom selbst, falls R^2 bzw. R^3 = H.
Präparative Bedeutung erlangte vor allem dieser letzte Fall, der zum 1,1-dicarbanionoiden Typ 9 führt, sowie der 1,3-dicarbanionoide Typ 10.



9a 9b

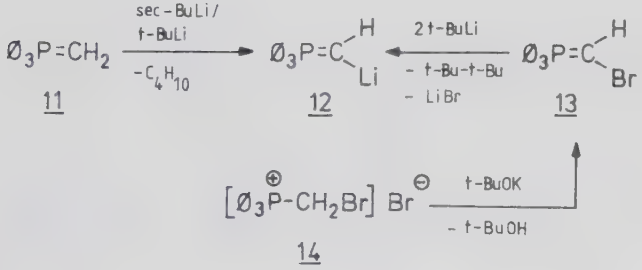


10a 10b

1.2.2. Ylid-Anionen vom 1,1-dicarbanionoiden Typ

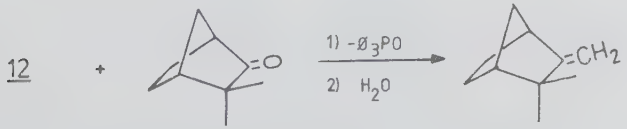
1.2.2.1. Lithio-methylen-triphenylphosphoran

Corey und Mitarbeiter [2) 3)] berichteten, daß Methylen-triphenylphosphoran 11 durch 2-Butyllithium bzw. tertiär-Butyllithium zum Ylid-Anion 12 deprotoniert wird:



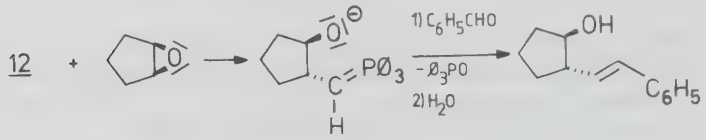
11 12 13 14

Unabhängig davon erhielten sie 12 aus dem Phosphoniumsalz 14. Dieses überführten sie zunächst mit Kalium-tertiär-Butanolat in das korrespondierende Ylid 13, aus welchem sie 12 durch Metall-Halogen-Austausch mit überschüssigem tertiär-Butyllithium erzeugen konnten.
Als Beweis für die Bildung von 12 werteten Corey et al. die im Vergleich zu 11 gesteigerte Reaktivität.
So setzte sich die metallierte Spezies 12 mit dem sterisch stark gehinderten Fenchon 15 zum entsprechenden Methylenoderivat 16 um.



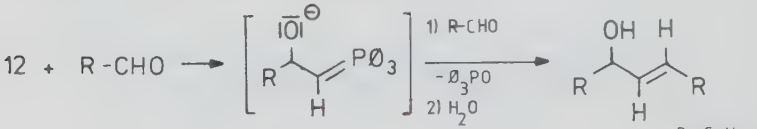
15 16

Cyclopentenoxid 17 wird von 12 unter Bildung des γ-Oxidoylids 18 angegriffen, das mit Benzaldehyd den Homoallylalkohol 19 liefert:



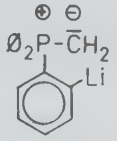
17 18 19

Die Umsetzung von 12 mit zwei Äquivalenten Aldehyd führt - vermutlich über das β-Oxidoylid 20 - zu den Allylalkoholen 21:



20 21

Im Widerspruch zu diesen präparativen Erfolgen stehen allerdings die Ergebnisse von Schlosser et al.[4], der spektroskopisch zeigen konnte, daß bei der Behandlung von 12 mit sek.- bzw. tert.-Butyllithium vor allem (o-Lithiophenyl)-diphenyl-methylen-phosphoran 22 entsteht:

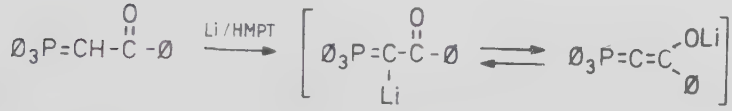


22

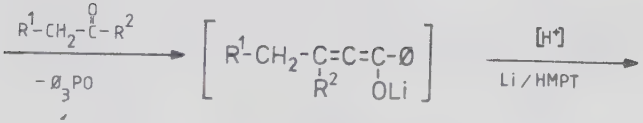
Ausgehend vom Phosphoniumsalz 14 gelang es ihm jedoch ebenso wie Corey, 12 bei tiefer Temperatur darzustellen und spektroskopisch nachzuweisen[5].

1.2.2.2. Benzoyl-lithio-methylen-triphenylphosphoran

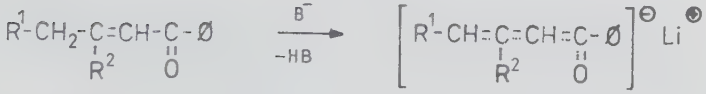
C.Broquet et al.[6) 7)] konnten Benzoyl-methylen-triphenylphosphoran 23 mittels Lithium/HMPT in das korrespondierende Ylidanion 24 überführen.



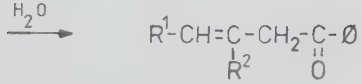
23 24a 24b



25



26 27

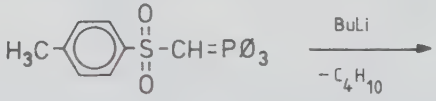


28 R^1, R^2 = Alkyl

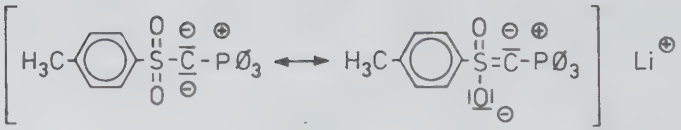
24 reagiert im Gegensatz zu 23 mit Ketonen, wobei zunächst unter Abspaltung von Triphenylphosphanoxid das Allenenolat 25 entsteht. 25 tautomerisiert in diesem Medium protonenkatalysiert zum Dienenolat 27, welches bei Hydrolyse kinetisch kontrolliert in α-Stellung zur Carbonylgruppe protoniert wird. D.h. man isoliert die β,γ-ungesättigten Ketone 28 anstatt der zunächst zu erwartenden α,β-ungesättigten Isomere.

1.2.2.3. Tosyl-lithio-methylen-triphenylphosphoran

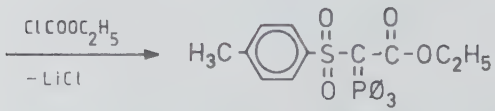
Van-Leusen et al.[8] deprotonierten Tosyl-methylen-triphenylphosphoran 29 unter Verwendung von n-Butyllithium als Base. Das so erhaltene Ylid-Anion 30 läßt sich mit Chlorameisensäureethylester zum Phosphoran 31 acylieren.



29



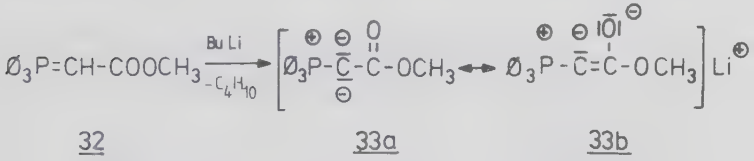
30a 30b



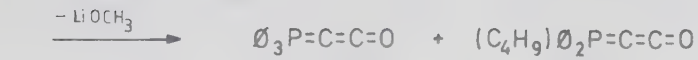
31

1.2.2.4. (Methoxycarbonyl)-lithio-methylen-triphenylphosphoran

Bestmann und Besold [9] fanden, daß (Methoxycarbonyl)-methylen-triphenylphosphoran 32 bei Behandlung mit Butyllithium nicht nur zu Ketenylidentriphenylphosphoran 34 reagiert, sondern teilweise auch zum kumulierten Phosphoran 35. Während sich ersteres aus dem Ylid-Anion 33 durch Abspaltung von Lithiummethanolat bildet, entsteht 35 durch Ligandenaustausch am Phosphor gefolgt von Deprotonierung und Lithiummethanolat-Eliminierung.

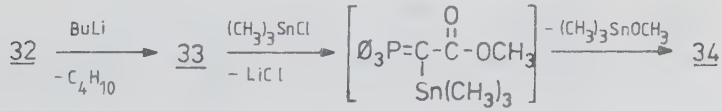


32 33a 33b



34 35

Buckle und Harrison [10] berichteten dagegen, daß die sukzessive Umsetzung von 32 mit Butyllithium und Trimethylzinnchlorid glatt zu 34 führt. Das primär zu erwartende Produkt 36 spaltet vermutlich sofort (Trimethylstannyl)-methylether ab:

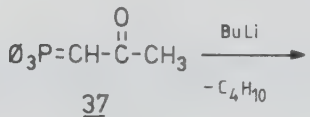


36

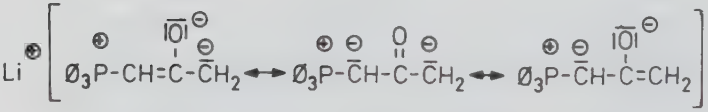
1.2.3. Ylid-Anionen vom 1,3-dicarbanionoiden Typ

1.2.3.1. 3-Lithio-2-oxo-propyliden-triphenylphosphoran

Unabhängig voneinander entdeckten J.F.Wolfe et al.[11) 12)] und M.P. Cooke [13)], daß Acetyl-methylen-triphenylphosphoran 37 durch Butyllithium nicht am ylidischen Kohlenstoffatom, sondern an der Methylgruppe deprotoniert wird:



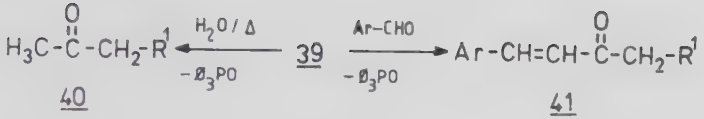
37



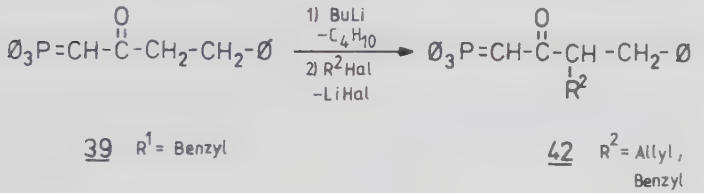
38a 38b 38c

Elektrophile greifen das entstehende 1,3-Dicarbanion 38 regiospezifisch in γ-Stellung zum Phosphor an.
Vor allem Cooke setzte 38 mit einer Vielzahl primärer und sekundärer Alkylhalogenide um, wobei er die entsprechenden Phosphorane 39 erhielt:

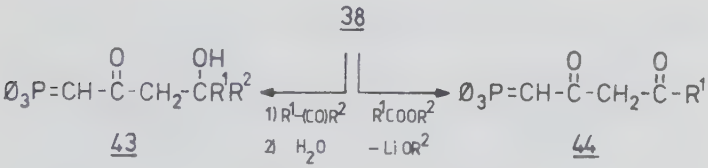
Die wäßrige Verseifung dieser Ylide [13) 14) 15)] liefert die Methylketone 40 in großer struktureller Vielfalt. Demgegenüber enthalten diese Arbeiten nur zwei Beispiele für die Carbonylolefinierung von 39 mit aromatischen Aldehyden, die zu α,β-ungesättigten Ketonen 41 führt [11) 12) 13)] :



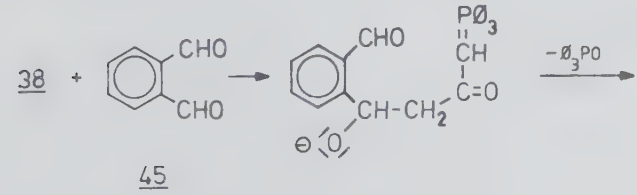
Im Fall R^1= Benzyl gelingt es, aus 39 ein weiteres Proton in γ-Stellung abzuspalten und das entstehende Ylid-Anion zu γ-disubstituierten Phosphoranen 42 zu alkylieren [12]:

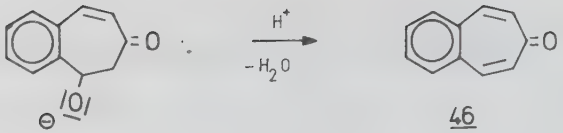


Aldehyde und Ketone reagieren mit 38 zu δ-Hydroxyphosphoranen 43, während nicht enolisierbare Carbonsäureester δ-Oxophosphorane 44 ergeben [12]:



Bemerkenswert ist die Umsetzung mit ortho-Phtaldialdehyd 45, bei der direkt 4,5-Benzo-tropon 46 entsteht [12]:

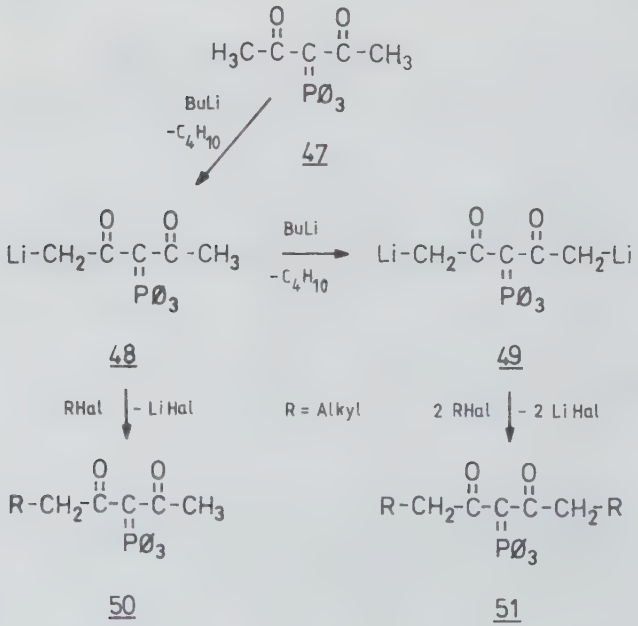




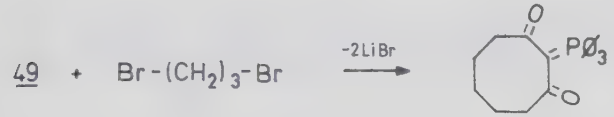
46

1.2.3.2. Lithiierung von Diacetyl-methylen-triphenylphosphoran

Cooke und Goswami [16] zeigten, daß Diacetyl-methylentriphenylphosphoran 47 durch sukzessive Zugabe zweier Äquivalente Butyllithium



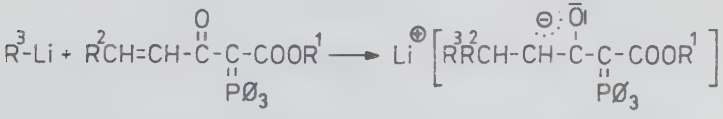
zunächst in ein Mono- und schließlich in ein Ylid-Dianion überführt wird (48 bzw. 49).
Ersteres reagiert mit einem, letzteres mit zwei Mol Alkylhalogenid, wobei die mono- und disubstituierten Phosphorane 50 bzw. 51 entstehen.
Mit 1,3-Dibrompropan schließt 49 den Achtring 52, wohingegen bei der Reaktion mit 1,2-Dibromethan bzw. Diiodmethan kein 7- bzw. 6-Ringprodukt isoliert werden kann:



52

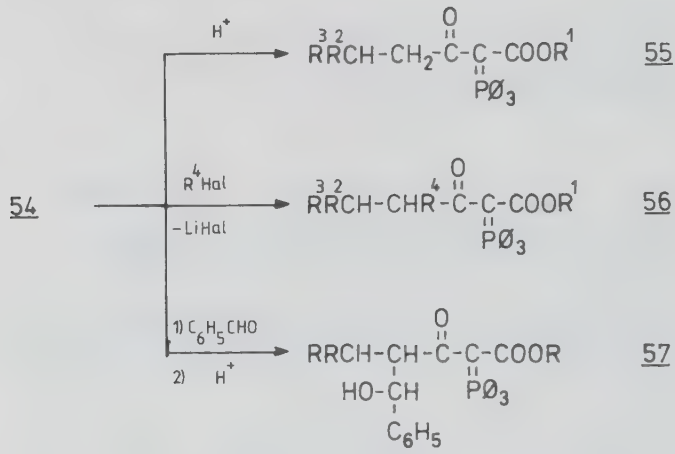
1.2.3.3. Michael-Addition von Lithiumorganylen an γ,δ-ungesättigte Acylylide

Ebenfalls Cooke und Goswami [17] entdeckten, daß sich Lithiumorganyle mit ungesättigten Acylyliden des Typs 53 im Sinne einer Michaeladdition umsetzen. Dabei entstehen Ylid-Anionen 54 vom 1,3-dicarb-

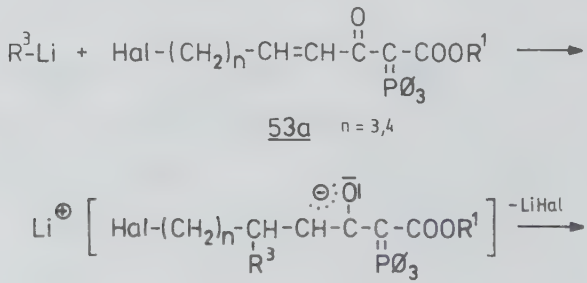


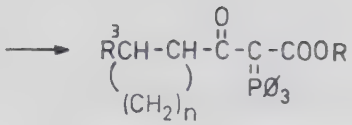
53 54

-anionoiden Typ, die ihrerseits in γ-Stellung zum Phosphor mit Elektrophilen reagieren (H^+, Alkylhalogenide, Benzaldehyd). Die Reste R^2, R^3, R^4 der so erhaltenen Phosphorane 55-57 sind sehr variabel.



Ringschlußreaktionen sind möglich, wenn der Rest R^2 in entsprechender Position ein Halogenatom trägt (53a). Der Michaeladdition des Lithiumorganyls folgt dann eine intramolekulare Alkylierung, die zu den cyclischen Phosphoranen 58 führt [18]:



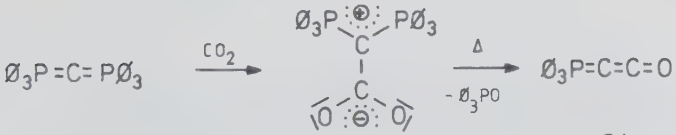


58 n = 3,4

Ylide vom Typ 56 oder 58 sind zwar für Carbonylolefinierungen nicht mehr reaktiv genug, können jedoch zu Methylketonen [19] und β-Ketoestern [20) 21)] umgesetzt werden.

1.3. Ketenylidentriphenylphosphoran

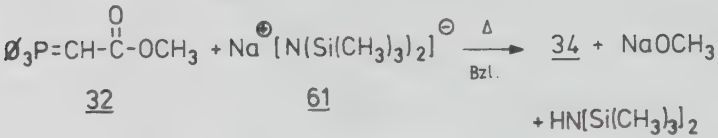
Ketenylidentriphenylphosphoran 34 ist im Rahmen dieser Arbeit von zentraler Bedeutung (vgl. 2.1.), weshalb an dieser Stelle kurz die Grundzüge der Chemie dieses kumulierten Ylides umrissen seien: Birum und Mathews [22)] erhielten 34 erstmals durch Pyrolyse des aus Hexaphenylcarbodiphosphoran 59 und Kohlendioxid gebildeten Betains 60:



59 60 34

Die vielseitigen präparativen Anwendungsmöglichkeiten wurden jedoch erst im Arbeitskreis von H.J.Bestmann [23)] eingehend untersucht, als dort Methoden zur Darstellung von 34 im Molmaßstab erarbeitet worden waren [24) 25)]. Diese beruhen auf der Eliminierung

von Methanol aus Carbomethoxymethylentriphenylphosphoran 32 durch Silazid 61 [24] oder Natriumamid [25]:



32 + Na⊕[N(Si(CH$_3$)$_3$)$_2$]⊖ $\xrightarrow[\text{Bzl.}]{\Delta}$ 34 + NaOCH$_3$ + HN[Si(CH$_3$)$_3$]$_2$

61

32 + NaNH$_2$ $\xrightarrow[\text{Tol.}]{\Delta}$ 34 + NaOCH$_3$ + NH$_3$↑

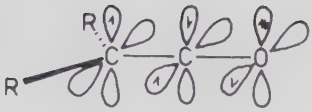
Die Reaktionsweisen von 34 ergeben sich aus seiner elektronischen Struktur [23]: Es besitzt zwei orthogonale π-Systeme, die beide mit je vier Elektronen besetzt sind ($\pi^4{}_\perp\pi^4$-System).

34

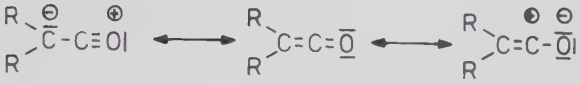
Ø$_3$P⊕-C$_\alpha$=C$_\beta$=Ö ⟷ Ø$_3$P⊕-C$_\alpha$≡C$_\beta$-Ö⊖

34a 34b

Somit besitzt 34 ein nukleophiles Zentrum im Kohlenstoff C_α. Kohlenstoff C_β ist dagegen nicht elektrophil, wie es bei Ketenen 62 der Fall ist, die aufgrund ihres $\pi^4{}_\perp\pi^2$-Elektronensystems dipolaren Charakter haben und daher - im Gegensatz zu 34 - leicht dimerisieren oder Cycloadditionen eingehen.

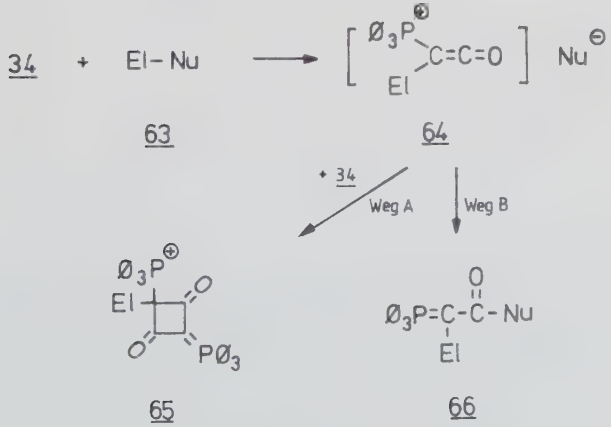


62



62a 62b 62c

Läßt man jedoch 34 mit einer Verbindung El-Nu 63 reagieren, so geht - durch Anlagerung des Elektrophils El^+ an das freie Elektronenpaar in C_α - das nukleophile $\pi^4{}_\perp\pi^4$-System in das dipolare $\pi^4{}_\perp\pi^2$-System der Ketene 62 über. Das dabei gebildete Phosphoniumsalz 64 dimerisiert nun nicht wie ein Keten, sondern reagiert mit unumgesetztem 34 zum 1,3-Cyclobutandion-Derivat 65 ([2+2]-Cycloaddition), oder es addiert Nu^- unter Bildung des Ylids 66. Ausschlaggebend

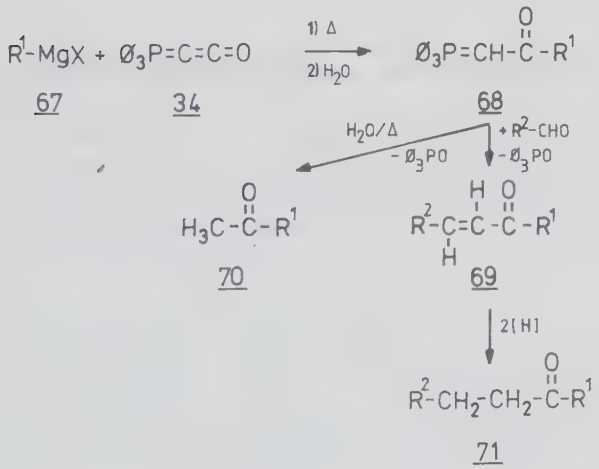


ist dabei, ob 34 oder Nu^- das stärkere Nukleophil ist.
So führt die Umsetzung mit Alkylhalogeniden gemäß Weg A zu alkylierten 1,3-Cyclobutandion-Derivaten 65 (El^+= $Alkyl^+$). Alkohole dagegen reagieren mit 34 zu Esteryliden 66 (El^+= H^+, Nu^-= RO^-). (Weitere zahlreiche Beispiele vgl. Lit. [23]!)

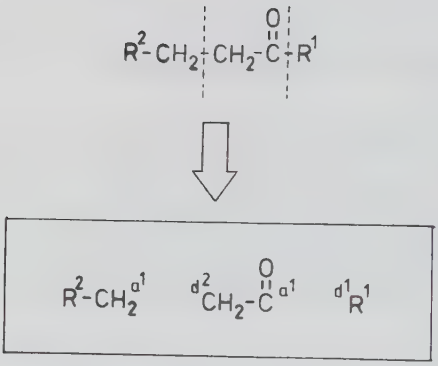
2. Spezieller Teil

2.1. Ein neues Aufbauprinzip für Ketone

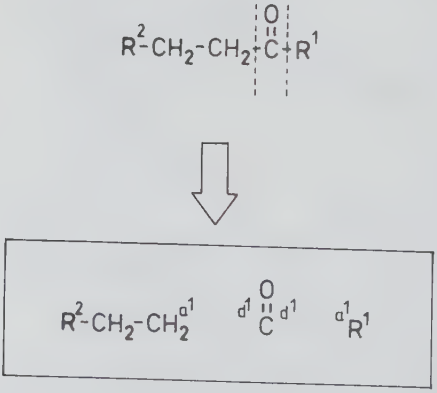
Die Umsetzung von Grignardreagenzien 67 mit Ketenylidentriphenylphosphoran 34 [25) 26)] liefert nach Hydrolyse Acylylide 68 [27) 28)], die entweder zu Methylketonen 70 verseift oder durch Wittigreaktion in E-α,β-ungesättigte Ketone 69 überführt werden können [14) 15)]. Aus diesen sind gesättigte Ketone 71 durch - gegebenenfalls selektive - Reduktion der carbonylkonjugierten Doppelbindung erhältlich:



Wie die Synthon-Schreibweise zeigt, unterscheidet sich diese Methodik von anderen Verfahren hinsichtlich der für ein gegebenes Keton benötigten Bausteine. Dies kann in bestimmten Fällen von Vorteil sein (vgl. 2.1.3.5.).



(Vgl. mit der sehr häufig angewandten retrosynthetischen Zerlegung):



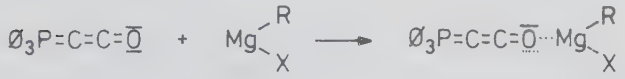
Im folgenden soll zunächst der erste Schritt dieser Reaktionsfolge diskutiert werden, der es erlaubt, Grignardverbindungen durch gleichzeitige Einführung einer Carbonyl- und einer Ylid-Funktion zu difunktionalisieren.

2.1.1. Kettenverlängernde Difunktionalisierung von Grignardreagenzien [25) 26)]

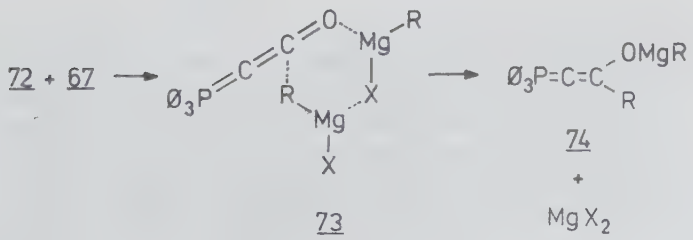
Tropft man Ketenylidentriphenylphosphoran 34, gelöst in THF, langsam zu der siedenden Lösung einer Grignardverbindung 67 in THF, so verstärkt sich die anfängliche Gelbfärbung mit fortschreitender Reaktion bis zu einem intensiven Rotbraun. Nach Hydrolyse isoliert man aus der Reaktionsmischung das entsprechende Acylylid 68, d.h. als Primärprodukt muß ein Ylid-Anion im Sinne der Definition 1.2.1. entstanden sein. Überlegungen zum Reaktionsmechanismus verdeutlichen dies:

2.1.1.1. Reaktionsmechanismus

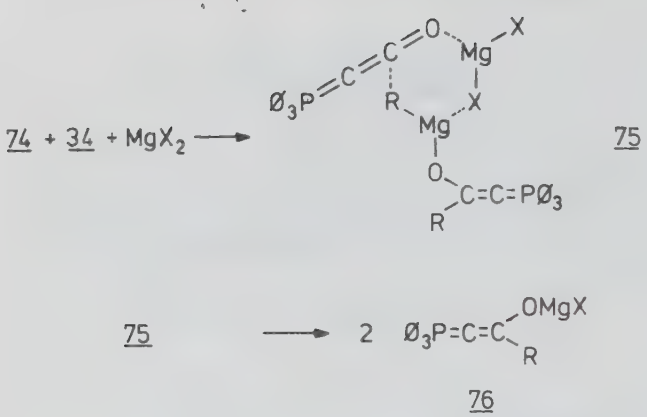
Betrachtet man 34 als Carbonylverbindung, so sollte nach allgemeinen Vorstellungen über den Mechanismus der Umsetzung von Grignardreagenzien mit Carbonylen der erste Schritt die Bildung eines Komplexes 72 zwischen Sauerstoff und Magnesium sein. Dieser reagiert dann nach bekanntem Muster weiter [29)]:



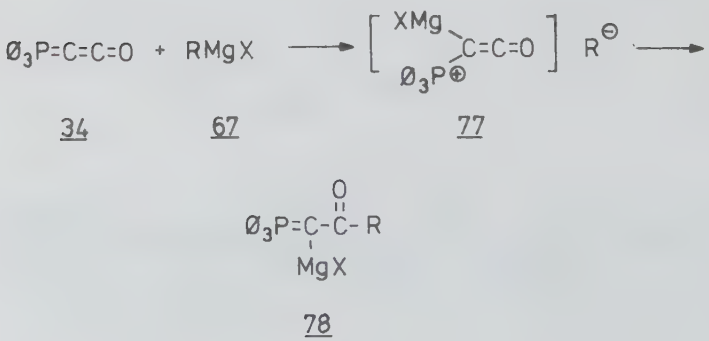
34 67 72



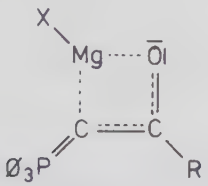
73 74 + MgX_2



Die Grignardverbindung 67 kann aber auch als Verbindung El-Nu 63 aufgefaßt werden, wobei XMg^+ der elektrophile, R^- der nukleophile Teil ist. Gemäß dem allgemeinen Reaktionsschema von Ketenylidentriphenylphosphoran (1.3.) ist damit folgender Mechanismus denkbar:

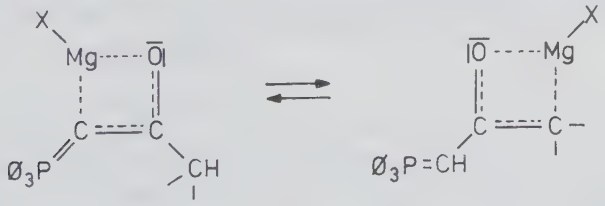


76 und 78 sind lokalisierte kovalente Schreibweisen für ein acylsubstituiertes Ylid-Anion vom 1,1-dicarbanionoiden Typ 9 (vgl. 1.2.1.), wie es für R = Phenyl bereits bekannt ist (vgl. 1.2.2.2.). Für das Primärprodukt aus 34 und Grignardreagenz 67 ergibt sich somit die delokalisierte Formulierung 79:



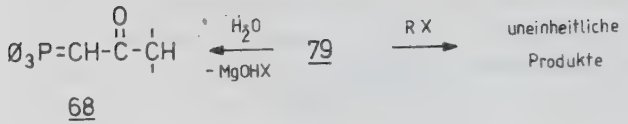
79

Trägt das α-Kohlenstoffatom des Restes R jedoch aliphatische Wasserstoffatome, so kann 79a zum 1,3-dicarbanionoiden Ylid-Anion 79b tautomerisieren, was angesichts der in γ-Stellung erfolgenden Deprotonierung von Acetyl-methylen-triphenylphosphoran 37 (vgl. 1.2.3.1.) sogar sehr wahrscheinlich ist:



79a 79b

Alkylierungsversuche, die hierüber hätten Aufschluß geben können, schlugen jedoch stets fehl. Weder bei der Umsetzung von 79 mit Methyliodid noch bei der Reaktion mit Trimethylchlorsilan oder Meerwein-Salz konnten definierte Produkte isoliert werden. Damit bleibt die Hydrolyse zu Acylyliden 68 die bislang einzige präparative Anwendungsmöglichkeit der Ylid-Anionen 79.



2.1.1.2. Beispiele dargestellter Acylylide

Tabelle 1) zeigt, daß bei der oben geschilderten Reaktion nicht nur Grignardreagenzien primärer und sekundärer Alkylhalogenide (68a - 68c) eingesetzt werden können, sondern auch Vinyl- und Arylmagnesiumhalogenide (68d bzw. 68e). (Weitere Beispiele, insbesondere solche mit funktionalisierten Resten R^1, sind im Abschnitt 2.1.3. beschrieben.)

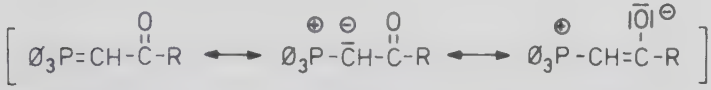
Tabelle 1): Acylylide $Ø_3P=CH-(CO)-R^1$ 68 aus Grignardreagenzien 67 und Ketenylidentriphenylphosphoran 34

68	R^1	Ausb. [%]	Smp. [°C]	IR (KBr) ν(C=O) [cm^{-1}]	^{31}P-NMR[a] δ [ppm]
a	C_2H_5	94	222[b]	1530	14.89
b	C_4H_9	85	77-79	1530	14.70
c	$CH(CH_3)-(CH_2)_2-CH_3$	77	90-93	1530	15.21
d	$C(CH_3)=CH_2$	86	148	1500	16.15
e	C_6H_5	65	178[c]	1515	16.57

[a]: $CDCl_3$, H_3PO_4 ext. Stand. [b]: Smp. Lit.[30] 221-222 °C. [c]: Smp. Lit.[15] 178 °C.

Spektroskopische Eigenschaften:

Typisch für die Infrarotspektren der Acylylide 68 (vgl. Abb. 1) ist die langwellige Verschiebung der Carbonylbande nach 1530 cm^{-1}, die auf die Delokalisierung des Elektronenpaares am ylidischen Kohlenstoffatom zurückzuführen ist [14) 15) 31)]:



68α 68β 68γ

Noch tiefer liegt die Carbonylbande, wenn der Rest R^1 Doppelbindungen enthält, die zur Carbonylgruppe in Konjugation stehen (68d, 68e).

Die ^{1}H-NMR-Spektren zeigen die zu erwartenden Signale im aliphatischen und aromatischen Bereich, wobei das Proton des ylidischen Kohlenstoffatoms in der Regel nicht als Dublett aufgelöst ist, sondern als verbreitertes Signal bei $\delta \approx 3.7$ ppm erscheint.

Die ^{31}P-NMR-Resonanzen liegen zwischen +14.7 und 16.6 ppm, einem Bereich, der schon beinahe dem von Phosphoniumsalzen entspricht (vgl.: $Ø_3P^+-CH_3\ J^-$: δ = +21.1 ppm) [32)]. Dies belegt wiederum, daß die mesomeren Grenzformeln 68β und 68γ am ehesten der tatsächlichen Ladungsverteilung entsprechen.

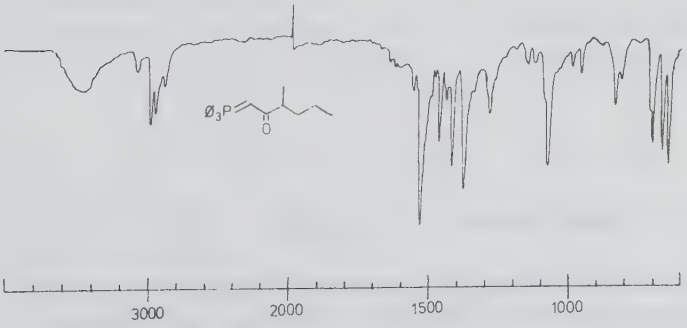


Abb. 1): IR-Spektrum von 68c

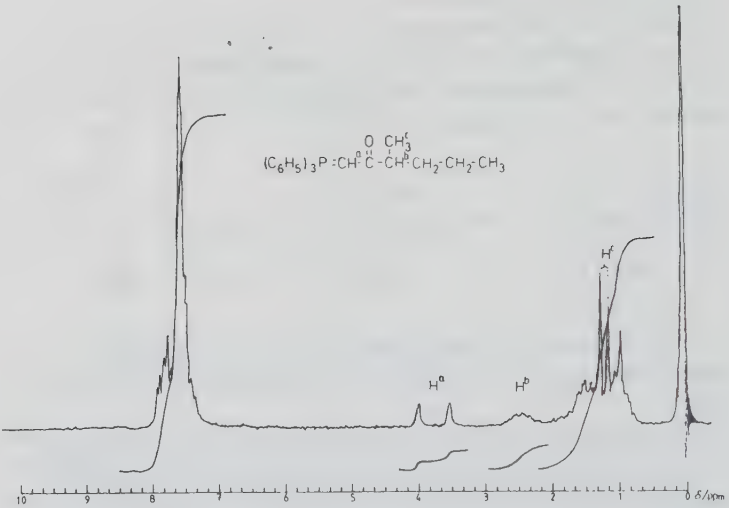
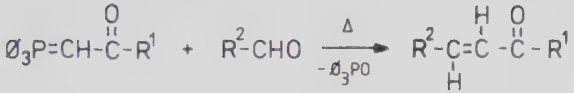


Abb. 2): ^{1}H-NMR-Spektrum von 68c

Alle Massenspektren zeigen einen deutlichen Molekülionpeak, sowie ein für den jeweiligen Rest R^1 charakteristisches Fragmentierungsschema. Insbesondere tritt in allen Fällen das Ion m/e = 303 ($M^+ - R^1$) auf, das durch α-Spaltung des Molekülions entsteht.

2.1.2. Carbonylolefinierung von Acylyliden

Die Umsetzung von Acylyliden 68 mit Aldehyden 80 führt zu E-α,β-ungesättigten Ketonen 69 [14) 15)]. Für die praktisch ausschließliche Bildung der E-Isomeren ist der Mechanismus der Wittig-Reaktion verantwortlich, der von Bestmann und Mitarbeitern neu formuliert worden ist [33) 34)].



68 80 69

Während für die Carbonylolefinierung von Acylyliden bisher hauptsächlich aromatische Aldehyde zur Anwendung kamen [12) 14) 15)], wurden im Rahmen dieser Arbeit vor allem aliphatische Aldehyde eingesetzt. Hinreichend lange Reaktionsdauern bei erhöhter Temperatur liefern auch in diesen Fällen brauchbare Ausbeuten an α,β-ungesättigten Ketonen. Tabelle 2) zeigt Beispiele:

Tabelle 2: E-α,β-ungesättigte Ketone R^2-CH=CH-(CO)-R^1 69 aus Acylyliden 68 und Aldehyden 80

69	R^1	R^2	Ausb. [%]	Sdp. [°C/Torr]
a	$n\text{-}C_4H_9$	CH_3	54	68-70/13[a]
b	$n\text{-}C_4H_9$	$n\text{-}C_4H_9$	78	80-85/13[b]
c	$CH(CH_3)\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_3$	C_6H_5	80	99-101/0.13
d	$C(CH_3)=CH_2$	$n\text{-}C_7H_5$	36	69-71/0.01
e	C_6H_5	$(E)\text{-}CH=CH\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_3$	48	124-126/0.3

[a]: Sdp. Lit.[35)] 65.5-66 °C/10Torr, [b]: Kugelrohr,Luftbadtemp.

Für die E-Konfiguration der Doppelbindungen gibt es zwei eindeutige spektroskopische Belege:

1) Die vicinale Kopplungskonstante der olefinischen Protonen beträgt in allen Fällen 16Hz, ein Wert, der für trans-1,2-disubstituierte Olefine typisch ist (vgl. Abb. 3).
2) Alle IR-Spektren zeigen eine mittelstarke bis intensive Bande

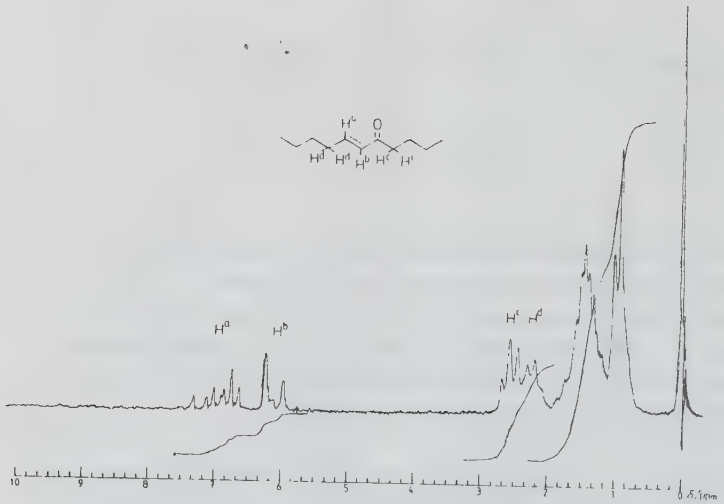


Abb. 3): ^{1}H-NMR-Spektrum von 69b

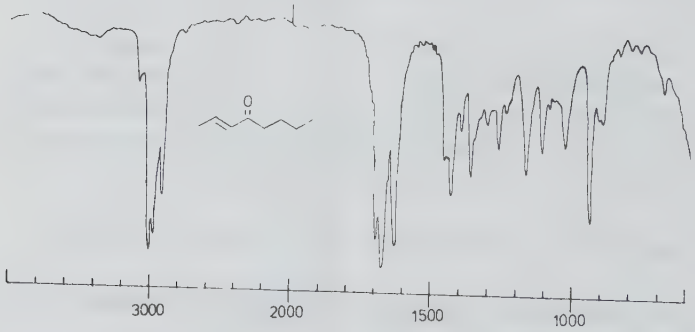


Abb. 4): IR-Spektrum von 69a

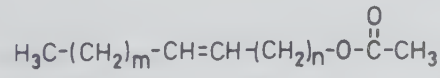
zwischen 960 und 980 cm^{-1}, die der charakteristischen out-of-plane-Deformationsschwingung trans-1,2-disubstituierter Alkene zuzuordnen ist (vgl. Abb. 4).

2.1.3. Pheromonsynthesen

Die generelle Anwendbarkeit der geschilderten Methode zum Aufbau von Ketonen soll anhand verschiedener Synthesen von Insektenpheromonen verdeutlicht werden.

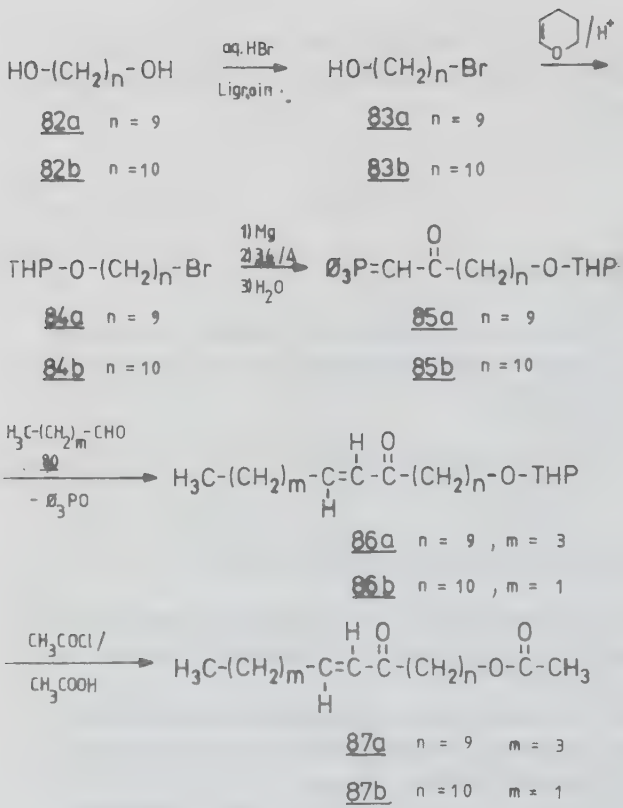
2.1.3.1. Carbonylhomologe von Lepidoptera-Pheromonen

Bei vielen Insektenarten wurde der Einfluß von Strukturabwandlungen bekannter Pheromone auf das Verhalten und die elektrophysiologische Reizauslösung getestet [36].
So konnte gezeigt werden, daß bei einfach ungesättigten Pheromonmolekülen der allgemeinen Formel 81 die Aktivitätsänderung durch Variation des Endalkylteils (m-Teil) wesentlich größer ist als bei Veränderung der Anzahl der Methylengruppen zwischen C=C-Doppelbindung und Estergruppe (n-Teil)



81

Da zahlreiche carbonylgruppenhaltige Pheromone bekannt sind [37], ist es von Interesse, wie die Aktivität eines Pheromons vom Typ 81 durch den Einbau einer Carbonylfunktion verändert wird.
Die Synthese entsprechender Modellsubstanzen 87a (n = 9, m = 3) und 87b (n = 10, m = 1) gelingt auf folgendem Weg:



Selektive Monobromierung der Diole 82 [38] liefert die ω-Bromalkanole 83, welche mit 2,3-Dihydro-4H-pyran zu ω-(Tetrahydro-2-pyranyloxy)-alkylbromiden 84 umgesetzt werden [39]. Die aus 84 erhaltenen Grignard-reagenzien reagieren mit Ketenylidentriphenylphosphoran 34 zu den Acylyliden 85, deren Carbonylolefinierung mit Valeraldehyd 80 (m = 3) bzw. Propionaldehyd 80 (m = 1) zu den E-α,β-ungesättigten Ketonen 86 führt. Die Pheromon-Analoga 87 werden aus letzteren durch Behandlung mit Acetylchlorid in Eisessig gewonnen [40].
Abb. 5) zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum von 87a.

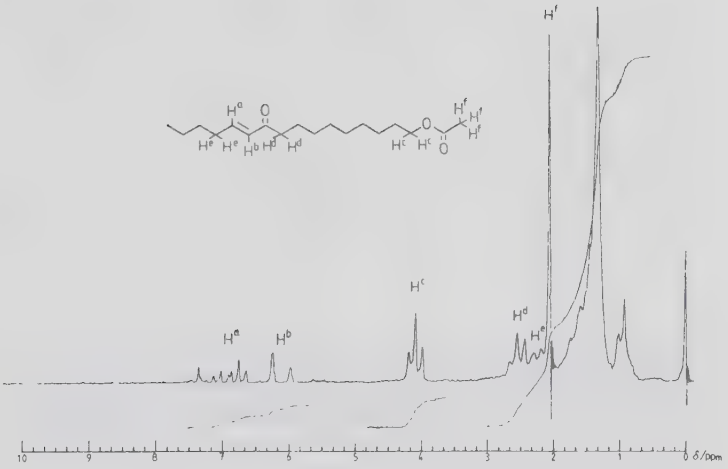
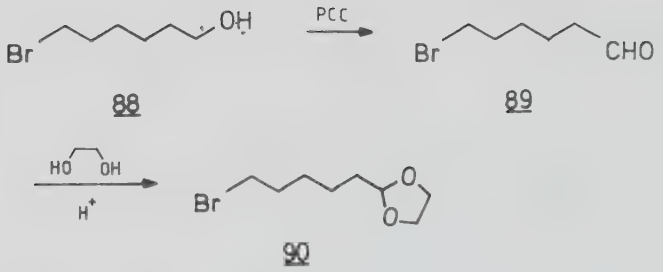


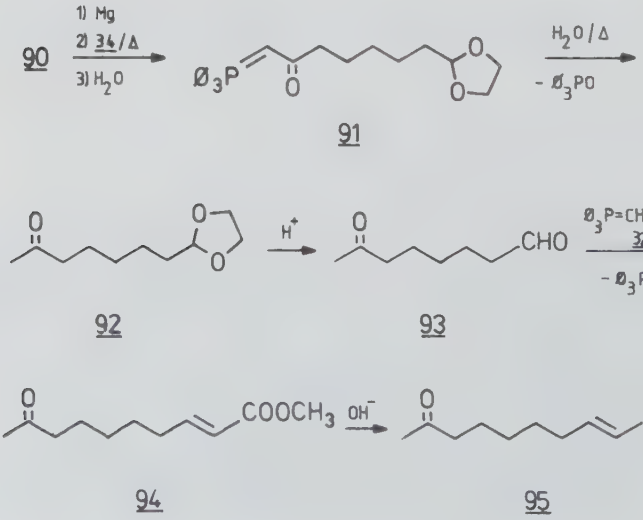
Abb.5): ^{1}H-NMR-Spektrum von 87a

2.1.3.2. 9-Oxo-E-2.-decensäure (Königinnensubstanz)

Bienenköniginnen scheiden Zeit ihres Lebens kleinste Mengen an 9-Oxo-E-2.-decensäure 95 aus. Dieser, meist als Königinnensubstanz bezeichnete, Botenstoff verhindert die Bildung von Weiselzellen zur Aufzucht neuer Königinnen.
Zahlreiche Synthesen sind seit ihrer Entdeckung veröffentlicht worden (Lit.[41)-43)] und dort zitierte Stellen).
Die hier vorgestellte Alternative [26)] geht aus von 2-(5-Brompentyl)-1,3-dioxolan 90, das leicht aus 6-Bromhexanol 88 [44)] durch Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat [45)] und anschließende Acetalisierung mit Ethylenglykol [46)] erhältlich ist:



Das aus 90 gewonnene Grignardreagenz reagiert mit 34 zum Acylylid 91. Dessen Hydrolyse liefert das Acetal 92, das nach saurer Spaltung zum freien 7-Oxo-octanal 93 mit Carbomethoxymethylentriphenylphosphoran 32 zum E-α,β-ungesättigten Methylester 94 umgesetzt wird. Bei der anschließenden Verseifung entsteht die Königinnensubstanz 95, deren ^{1}H-NMR-Spektrum in Abb. 6) zu sehen ist.



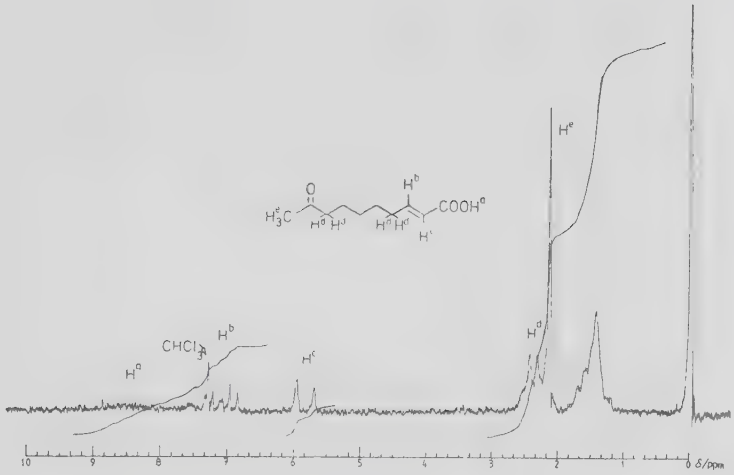


Abb. 6): ^{1}H-NMR-Spektrum von 95

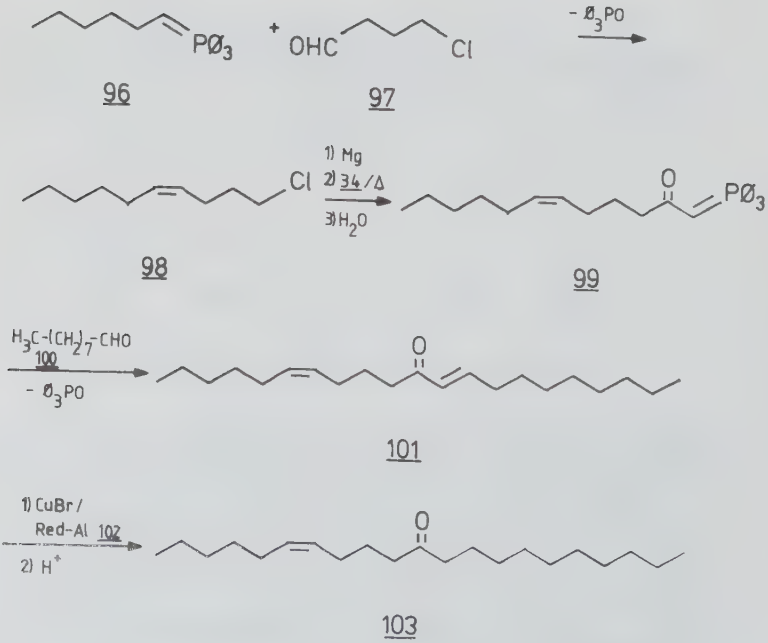
2.1.3.3. Pheromone der Spezies Orgyia pseudotsugata

Die "Douglas fir tussock moth" (zu deutsch etwa: Douglas-Fichten-Grasbüschelmotte), Orgyia pseudotsugata, ist ein Schädling, der die Fichtenwälder im Westen Nordamerikas befällt.

Als Haupt- und Nebenkomponente seines Sexualpheromons isolierten Smith et al. [47) 48)] (Z)-6.-Heneicosen-11-on 103 sowie 1.,(Z)-6.-Heneicosadien-11-on 111 und bestätigten deren Struktur durch Synthese [48) 49)]. Insbesondere für die Darstellung von 103 sind seither zahlreiche Reaktionsfolgen publiziert worden [50)-57)], die zum Teil jedoch viele Stufen oder anspruchsvolle Reagenzien benötigen. Demgegenüber werden nach der hier vorgestellten Methode beide Pheromonkomponenten in jeweils vier Schritten erhalten [58)]:

So gelingt die Synthese von 103 ausgehend von n-Hexyliden-triphenyl phosphoran 96, das mit 4-Chlorbutanal 97 stereospezifisch zum 1-

-Chlor-(Z)-4.-decen 98 umgesetzt wird. Die aus 98 dargestellte Grignardverbindung ergibt mit Ketenyliden-triphenylphosphoran 34 das Acylylid 99. Carbonylolefinierung von 99 mit Pelargonaldehyd 100 führt zum (Z)-6.,(E)-12.-Heneicosadien-11-on 101, aus dem durch selektive Reduktion der carbonylkonjugierten Doppelbindung mit Kupfer-(I)-bromid und Natrium-bis-[2-(methoxy)-ethoxy]-aluminiumdihydrid (Red-Al) 102 [59] der Naturstoff 103 erhalten wird.



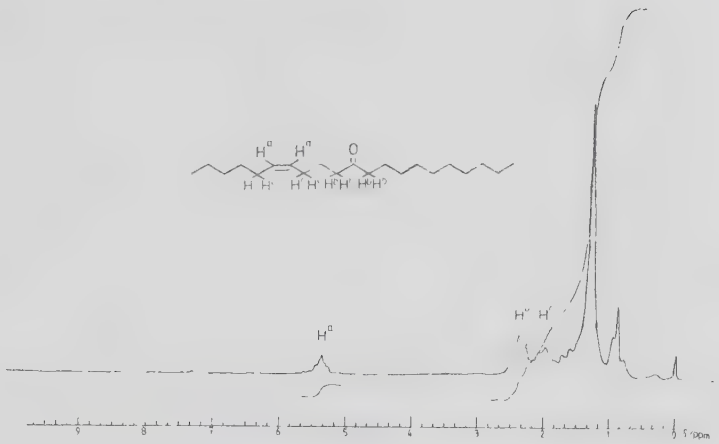
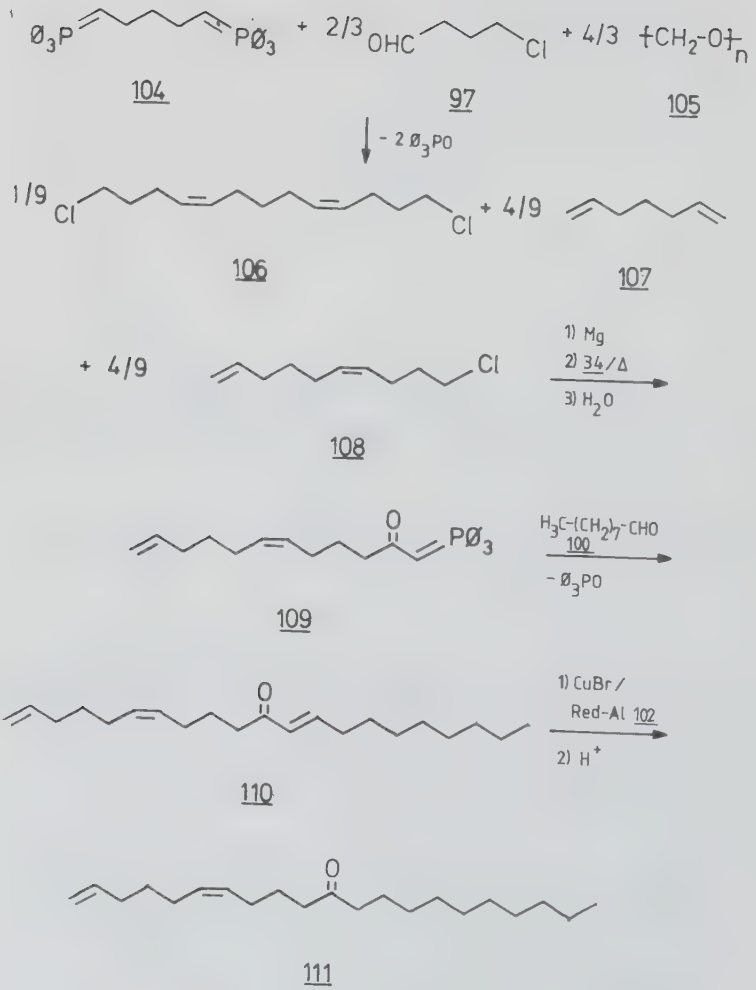


Abb.7): ^{1}H-^{1}MR-Spektrum von 103

Eine analoge Reaktionsfolge führt zur Pheromonnebenkomponente 111: Das hierfür benötigte 10-Chlor-1.,(Z)-6.-decadien 108 kann nach Umsetzung des Bisphosphorans 104 mit einer 1:2-Mischung aus 4-Chlorbutanal 97 und Paraformaldehyd 105 leicht destillativ aus dem erhaltenen Olefingemisch (106 : 107 : 108 = 1 : 4 : 4) abgetrennt werden.

(Anmerkung: Zwar sinkt die theoretisch mögliche absolute Ausbeute an 108 bei Verwendung der Aldehyde im Verhältnis 1:2 von 50% auf 44%, gleichzeitig steigt aber die theoretisch mögliche Ausbeute bezogen auf den "wertvolleren" Aldehyd 97 von 50% auf 66%.)

Die weiteren Umsetzungen 108 → 109, 109 → 110 und 110 → 111 erfolgen dann wie bereits für 103 beschrieben.



Alle spektroskopischen Daten, insbesondere die des ^{13}-C-NMR-Spektrums (Abb.9)) stimmen mit Literaturwerten [48] überein.

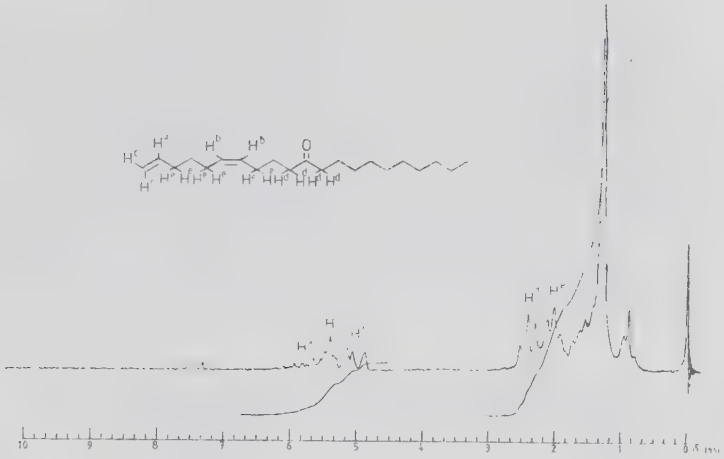


Abb.8): ^{1}H-NMR-Spektrum von 111

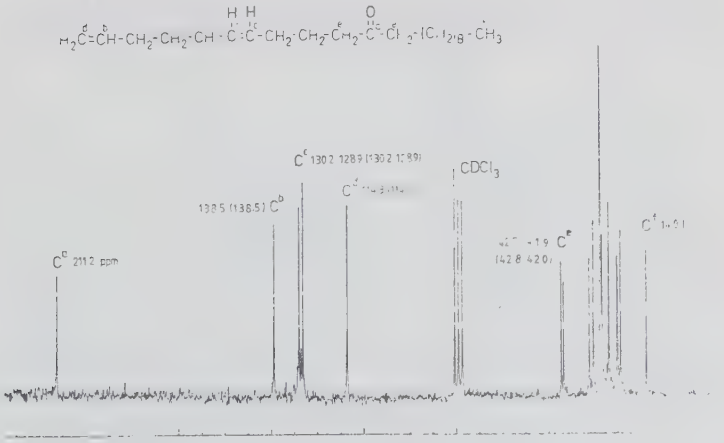
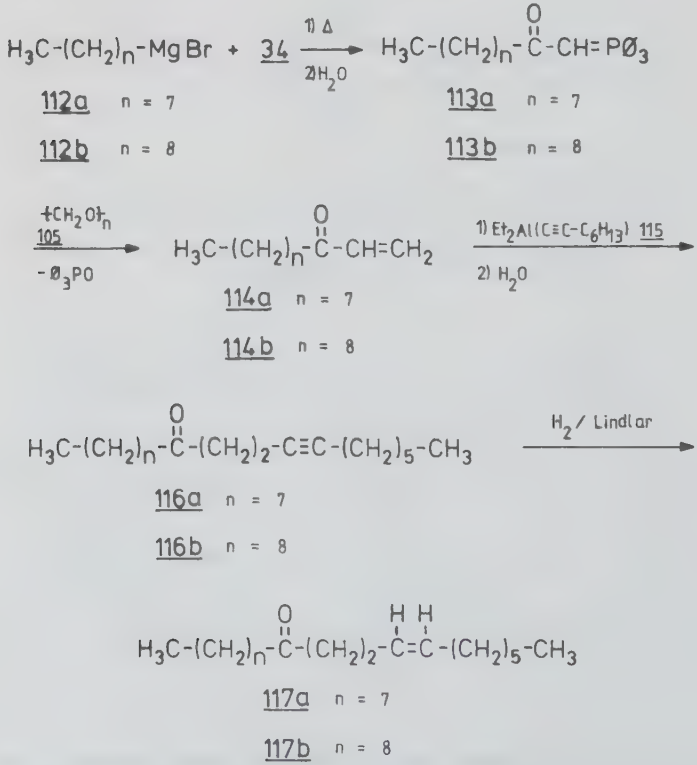


Abb.9): ^{13}C-NMR-Spektrum von 111 (Die in Klammern angegebenen chemischen Verschiebungen sind Literaturwerte)

2.1.3.4. Pheromone der Spezies Carposina niponensis

Die Pfirsichfruchtmotte, Carposina niponensis, fügt den Obstkulturen in Japan schwere Schäden zu. Im Zuge der Bemühungen, natürliche Wege zur Bekämpfung dieses Schädlings zu entwickeln, konnten Tamaki et al. [60] erstmals die aktiven Komponenten des Sexualpheromons der Weibchen isolieren und synthetisieren. Es handelte sich um (Z)-12.-Nonadecen-9-on 117a und (Z)-13.-Eicosen-10-on 117b, für die seither zahlreiche Synthesen publiziert wurden [61)-66)].
Der im Rahmen dieser Arbeit beschrittene Weg zeichnet sich wiederum durch die geringe Anzahl der benötigten Reaktionsstufen aus [58]:



n-Octyl- bzw. n-Nonylmagnesiumbromid 112a bzw. 112b ergeben mit Ketenylidentriphenylphosphoran 34 nach Hydrolyse die Acylylide 113, deren Wittigcarbonylolefinierung mit Paraformaldehyd 105 zu den 1-Alken-3-onen 114 führt. Letztere werden mit (in-situ dargestelltem) Diethyl-(1- octinyl)-aluminium 115 zu den Alkinonen 116 gekuppelt [67] und diese mittels Lindlarkatalysator zu den Pheromonen 117a und 117b partiell hydriert.
Stellvertretend für beide Pheromonkomponenten zeigt Abb. 10 das ^{1}H-NMR-Spektrum von 117b:

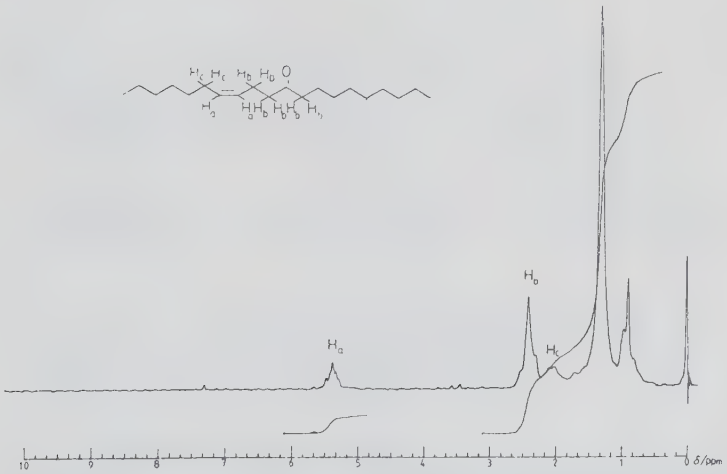
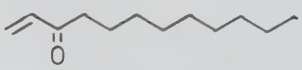


Abb. 10): ^{1}H-NMR-Spektrum von 117b

Ein interessanter Aspekt dieser Synthese ist, daß man im Fall von 117b quasi "en passant" einen weiteren Naturstoff erhält: Prestwich et al. [68] isolierten 1-Dodecen-3-on 114b zusammen mit

acht weiteren, strukturell sehr ähnlichen Ketonen, aus dem Verteidigungssekret von Soldaten der ostafrikanischen Termitenart Schedorhinotermes Lamanianus Sjöstedt.

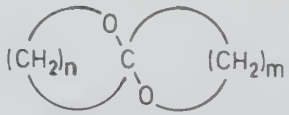


114b

Sie synthetisierten 114b durch Addition von Vinyllithium an Decanal und anschließende Jones-Oxidation.

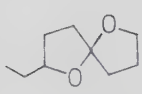
2.1.3.5. (3S , 6R)- und (3S , 6S)-3-Hydroxy-1,7-dioxaspiro [5.5] undecan - eine Komponente des Olivenfliegenpheromonkomplexes (Dacus oleae)

Zahlreiche Insektenpheromone wurden als Spiroketale des allgemeinen Typs 118 identifiziert. So beschrieben Francke et al. [69] 1977 die

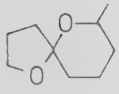


118 n,m = 3,4,5

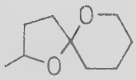
Isolierung und Strukturaufklärung von Chalcogran 119, einem Aggregationspheromon des Borkenkäfers Pityogenes chalcographus. In der gleichen Arbeitsgruppe gelang es, die Spiroketale 120 und 121 als Duftstoffe der Arbeiterinnen von P.- Vulgaris (einer in Deutschland verbreiteten Kurzkopfwespe) nachzuweisen und zu synthetisieren [70].



119

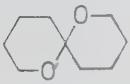


120

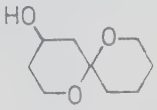


121

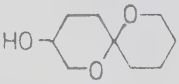
Baker at al. [71)72)] untersuchten den Pheromonkomplex der Olivenfliege (Dacus oleae), einem Schädling, der die Olivenhaine des gesamten Mittelmeerraumes befällt. Außer der Hauptkomponente 1,7-Dioxa-spiro-[5.5]undecan 122 fanden sie die Hydroxyspiroketale 123 und 124 und sicherten deren Struktur durch Synthese der Racemate. 123 erhielten



122

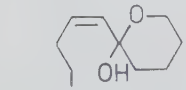


123

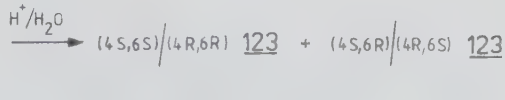


124

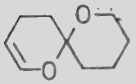
sie bei saurer Behandlung der Vorstufe 125 mit hoher Diastereoselektivität als (4S , 6S)/(4R , 6R)-Enantiomerenpaar:



125

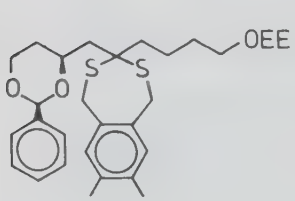


Keine Diastereoselektivität beobachteten sie jedoch bei der Darstellung von 124 durch Hydroborierung von 1,7-Dioxa-spiro[5.5]undecen-2 126:



126 → 124

Mori et al.[73)74)] synthetisierten 122 und 123 erstmals in optisch aktiver Form. Auch sie erhielten im Fall von 123 bei Abspaltung der Schutzgruppen aus der Vorstufe 127 das (4S,6S)-Diastereomere mit relativ hoher Selektivität:



$CuCl_2 \cdot H_2O$/ CuO / Aceton/ H_2O → (4S,6S)-123 + (4S,6R)-123

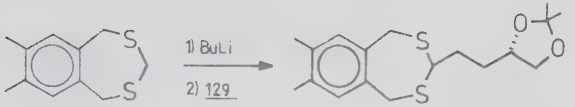
10 : 1

127 EE=1-(Ethoxy)-ethyl

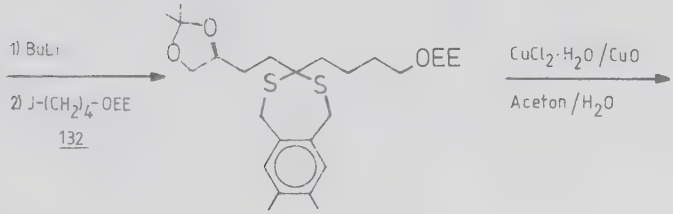
In der gleichen Arbeitsgruppe wurden auch die optisch aktiven Diastereoisomere von 124 dargestellt [74) 75)], was jedoch erst nach Abschluß einer im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthese bekannt wurde:

Ausgehend von (S)-(-)-Äpfelsäure 128 erhielt Mori in fünf Stufen das Alkylbromid 129. Sukzessive Alkylierung von 7,8-Dimethyl-1,5-dihydro-2,4-benzodithiepin 130 mit 129 und dem Jodid 132 führte dann zur Spiroketal-Vorstufe 133, die bei Abspaltung der Schutzgruppen ein Gemisch ergab, das außer den gewünschten Diastereomeren 124a und 124b auch die Isomeren 134a und 134b enthielt. Die Trennung dieser Mischung gelang säulenchromatographisch.

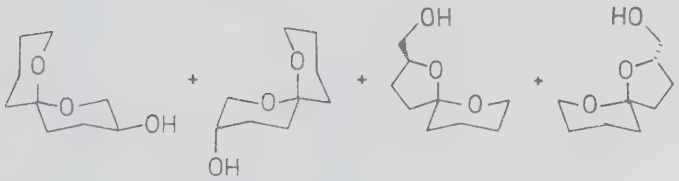
128 129



130 131

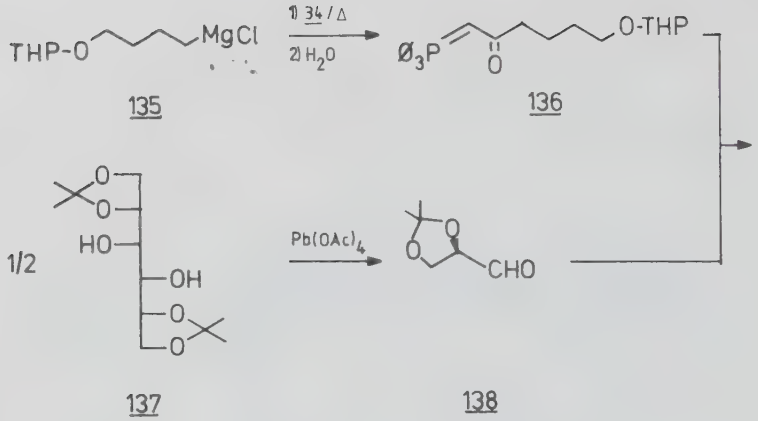


133

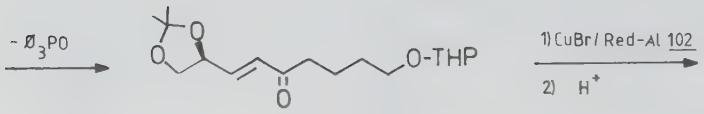


(3S,6S)- 124a (3S,6R)- 124b (2S,5S)- 134a (2S,5R)- 134b

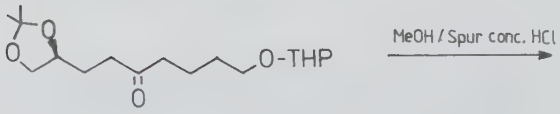
Im Gegensatz zur Synthese von Mori, der die C_9-Kette der Spiroketalvorstufe 133 aus den Bruchstücken $C_4 + C_1 + C_4$ aufbaute, erfordert die Methode via Ketenylidentriphenylphosphoran 34 die Bausteine



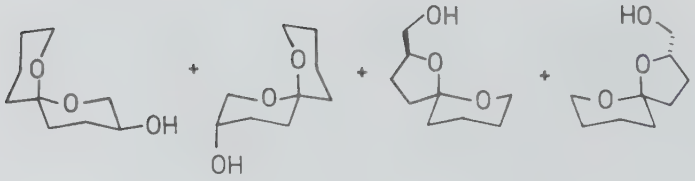
135 136 137 138



139



140



(3S,6S)- 124a (3S,6R)- 124b (2S,5S)- 134a (2S,5R)- 134b

$C_3 + C_2 + C_4$ (vgl. Synthonschema in 2.1., S.18). Dies hat den entscheidenden Vorteil, daß als chirale Komponente der - im Unterschied zu 129 - in einer Stufe erhältliche (R)-Isopropylidenglycerinaldehyd 138 verwendet werden kann. Damit eröffnet sich folgender bequeme Weg zu optisch aktivem 124 [76] (vgl. Formelschema S.42): 4-(Tetrahydro-2-pyranyloxy)-butylmagnesiumchlorid 135 reagiert mit Ketenylidentriphenylphosphoran 34 zum Acylylid 136, dessen Carbonylolefinierung mit 138 (Produkt der Bleitetraacetatspaltung von 1,2,5,6-Di-O-Isopropyliden-D-mannit 137) zum ungesättigten Keton 139 führt. Durch Reduktion der carbonylkonjugierten Doppelbindung in 139 mit Kupfer-I-bromid und Natrium-bis-[2-(methoxy)-ethoxy]-aluminiumdihydrid (Red-Al) 102 [59] wird das maskierte Trihydroxyketon 140 erhalten. Die Behandlung von 140 mit Methanol, dem einige Tropfen konzentrierter Salzsäure zugesetzt sind, liefert wie bei Mori ein Gemisch, das die vier mögliche Produktisomeren 124a, 124b, 134a und 134b laut Gaschromatogramm (Abb.11) zu annähernd gleichen Teilen enthält:

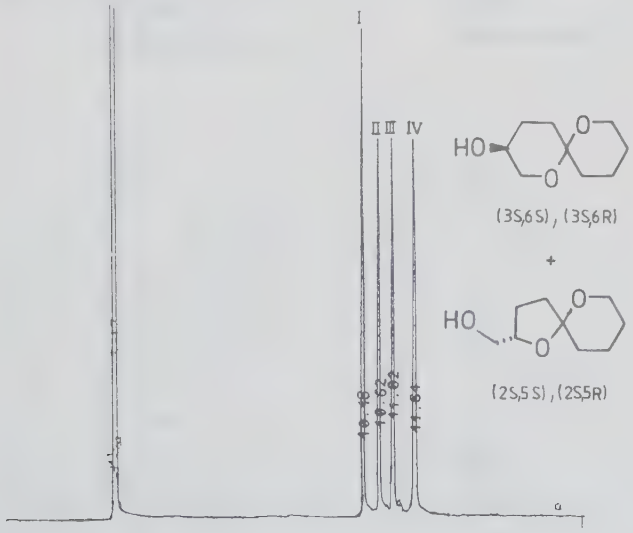


Abb.11): Gaschromatogramm der Hydrolyseprodukte von 140

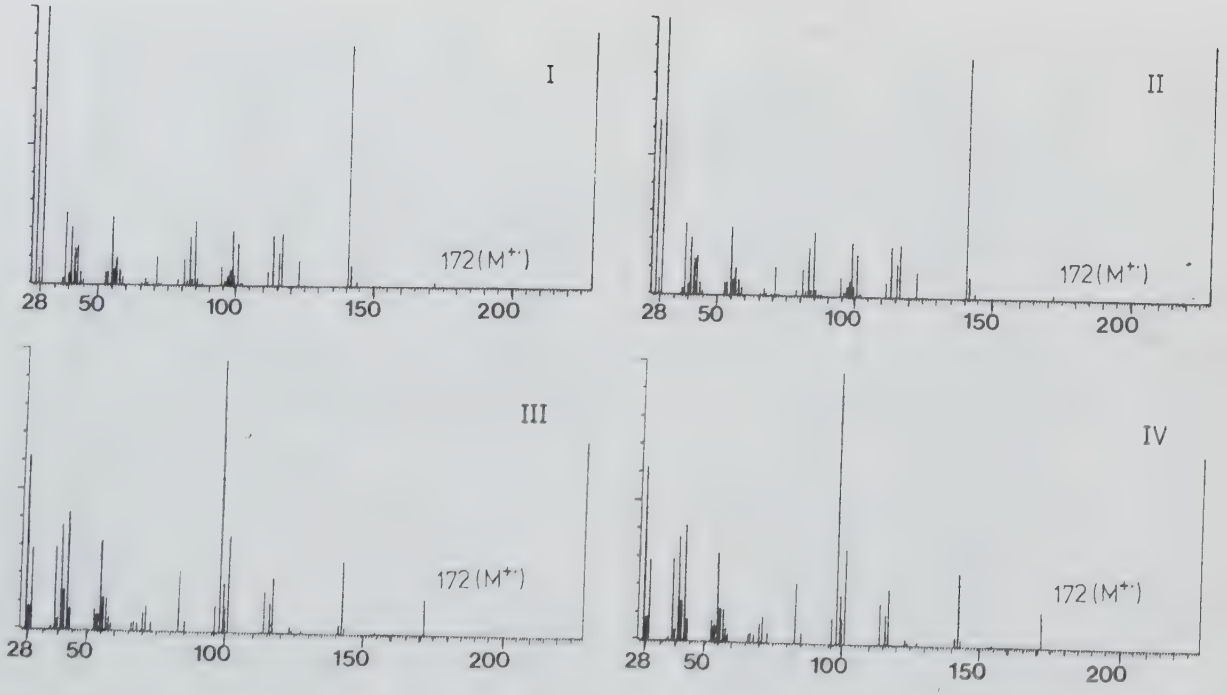


Abb.12): Massenspektren der GC-Peaks I - IV

Bei der GC-MS-Analyse weisen alle vier Massenspektren den Molekül-ionpeak m/e = 172 auf (vgl. Abb.12) S.44). Das bei I und II identische Fragmentierungsmuster unterscheidet sich jedoch von III und IV, die aufgrund des bekannten Massenspektrums von 124 [72] als 124a und 124b identifiziert werden können.

Trennt man das Gemisch durch präparative Mitteldruckchromatographie auf [illegible] (Lichroprep. Si 60 (15 - 25 µ), Petrolether/Essigester/Methanol 4 : 2 : 0.3), so werden die Isomere in der Reihenfolge 1.) I, 2.) II, 3.) IV und 4.) III eluiert.

Durch zweimaliges Chromatographieren können III und IV soweit angereichert werden, daß der Anteil des jeweils anderen Diastereomeren kleiner als 2% ist. Trotzdem zeigen die Gaschromatogramme (Abb.13a,b) noch Rest-Peaks der Strukturisomeren I und II, die jedoch - wie von Baker et al. [2] beschrieben - durch thermische Umlagerung von III bzw. IV in I und II hervorgerufen werden. Gaschromatogramme von III bei verschiedenen Injektortemperaturen belegen dies (Abb.14, S.46): Die Rest-Peaks von I und II sind umso kleiner, je niedriger die Injektortemperatur gewählt wird.

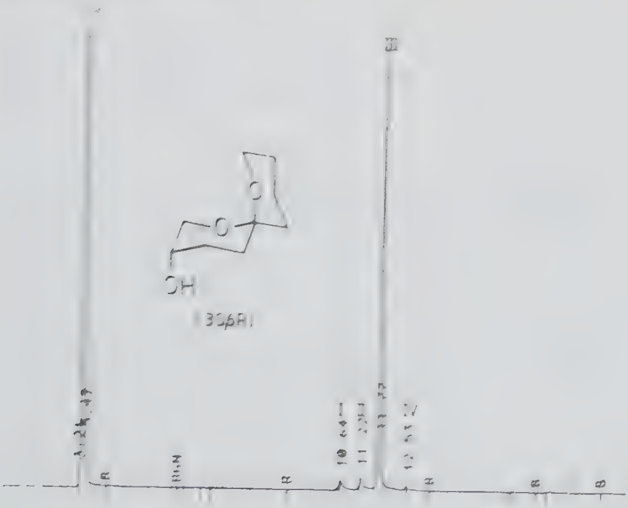


Abb.13a): Gaschromatogramm von III = (3S,6R)-124b nach Isolierung durch präparative Mitteldruckchromatographie

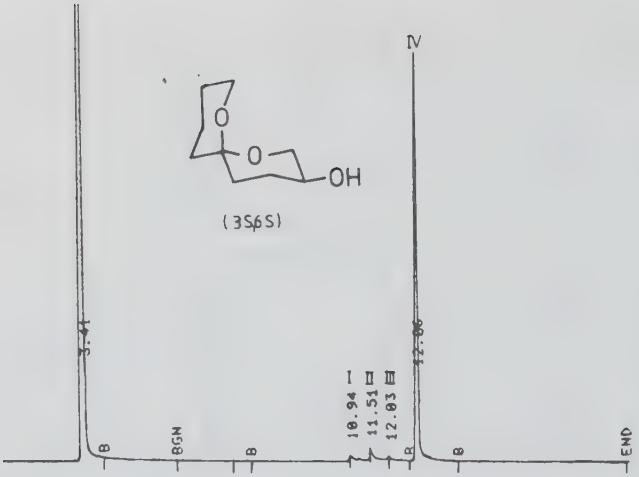


Abb.13b): Gaschromatogramm von IV = (3S,6S)-124a nach Isolierung durch präparative Mittelchromatographie

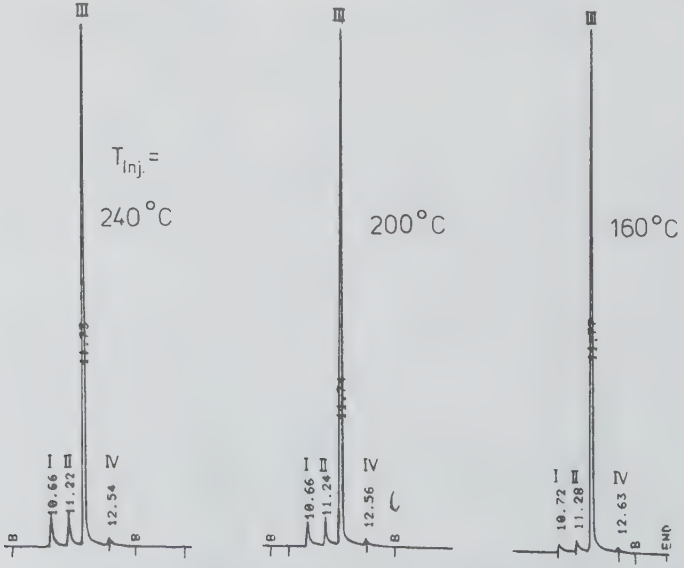


Abb.14): Gaschromatogramme von III = (3S,6R)-124b bei verschiedenen Injektortemperaturen

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Baker [72] und Mori [74) 75)] kann dem linksdrehenden Diastereomeren III ($[\alpha]_D^{20}$ = -135° (c = 1.0, CH_2Cl_2)) anhand seines 400MHz-^{1}H-NMR-Spektrums (Abb.15) die Konfiguration (3S,6R)-124b zugeordnet werden. IV ist damit das (3S,6S)-Diastereomere 124a ($[\alpha]_{D_1}^{25}$ = +90.5° (c = 4.79, CH_2Cl_2), +114.9° (c = 0.35, Ether)), (400MHz-^{1}H-NMR-Spektrum: Abb.16).

Diese Zuordnung stützt sich vor allem auf die Signale der Protonen H_c in 124b und $H_{c'}$ in 124a.

H_c koppelt mit seinem geminalen Nachbarn H_b sowie mit H_a, das vicinal benachbart ist und equatorial steht. Da die geminale Kopplungskonstante 11.4Hz beträgt, die axial-equatoriale dagegen nur 1.8Hz, erscheint H_c als Doppeldublett.

Anders liegen die Verhältnisse bei $H_{c'}$: Hier steht der vicinale Nachbar $H_{a'}$ in axialer Position. Da axial-axiale Kopplungskonstanten in 6-Ringsystemen die gleiche Größenordnung besitzen wie geminale und beide in diesem Fall identisch sind ($J_{c'a'} = J_{c'b'}$ = 9.3Hz), ist das Signal von $H_{c'}$ ein Pseudotriplett (vgl. Abb.16).

Alle anderen Protonensignale lassen sich nur im Fall von 124b sicher zuordnen:

H_b koppelt nicht nur mit H_c (J_{bc} = 11.4Hz) und H_a (J_{ba} = 2.6 Hz) sondern geht überdies mit H_o eine Fernkopplung (W-Kopplung) ein (J_{bo} = 2.6Hz). Damit resultiert als Signal ein Dublett zweier Pseudotripletts.

H_a besitzt zwei equatoriale und zwei axiale Nachbarn (H_b,H_o und H_c, H_n). Da die axial-equatorialen bzw. equatorial-equatorialen Kopplungskonstanten ebenso wie die W-Kopplungskonstante J_{am} ca. 2 - 3 Hz betragen, erscheint H_a als unaufgelöstes Multiplett der Breite 12Hz.

Das Signal von H_d ist ein Pseudotriplett dreier Dubletts. Die Pseudotriplettstruktur ist Folge der identischen geminalen und axial-axialen Kopplungskonstante $J_{de} = J_{df}$ = 11.4Hz. Die Feinaufspaltung ergibt sich aus der axial-equatorialen Kopplung mit H_g (J_{dg} = 2.6Hz).

Ein kompliziertes Aufspaltungsmuster zeigt H_e: Dublett x Dublett x Triplett (J_{ed} = 11.4Hz, J_{eg} oder J_{ef} = 5.3Hz, J_{eg} oder $J_{ef} = J_{ei}$ = 1.8Hz).

H_n ist das einzige verbleibende axiale Proton, das genau einen geminalen (H_o), einen axialen (H_1) und zwei equatoriale Nachbarn (H_a, H_m)

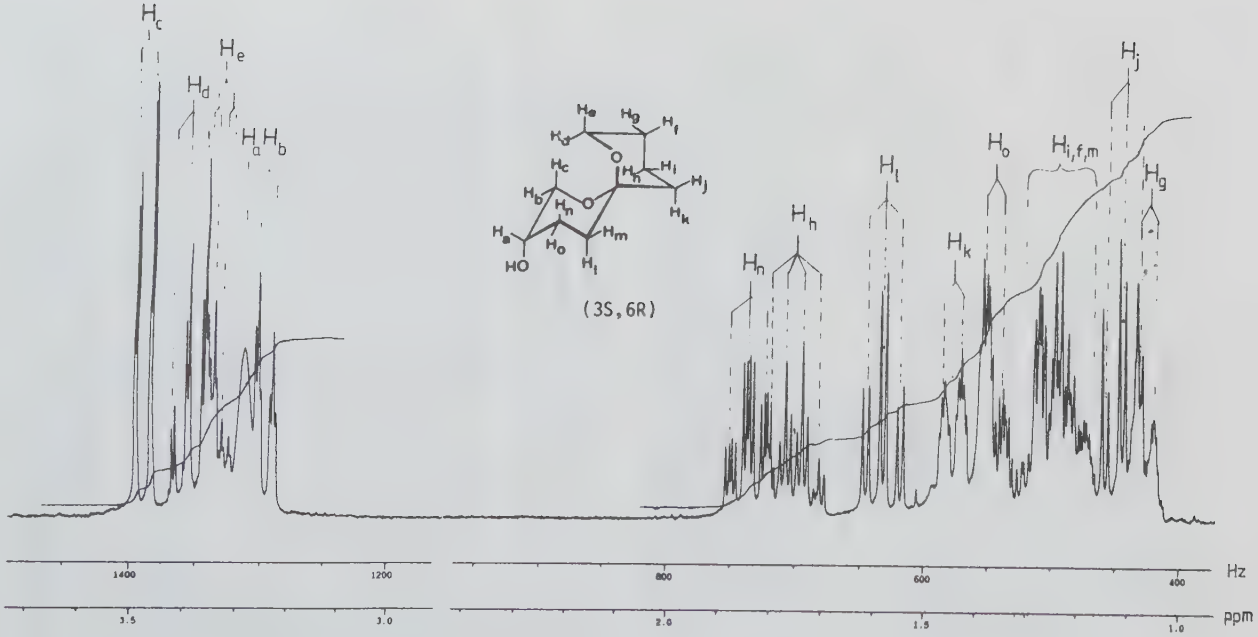


Abb.15): 400MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von (3S,6R)-124b

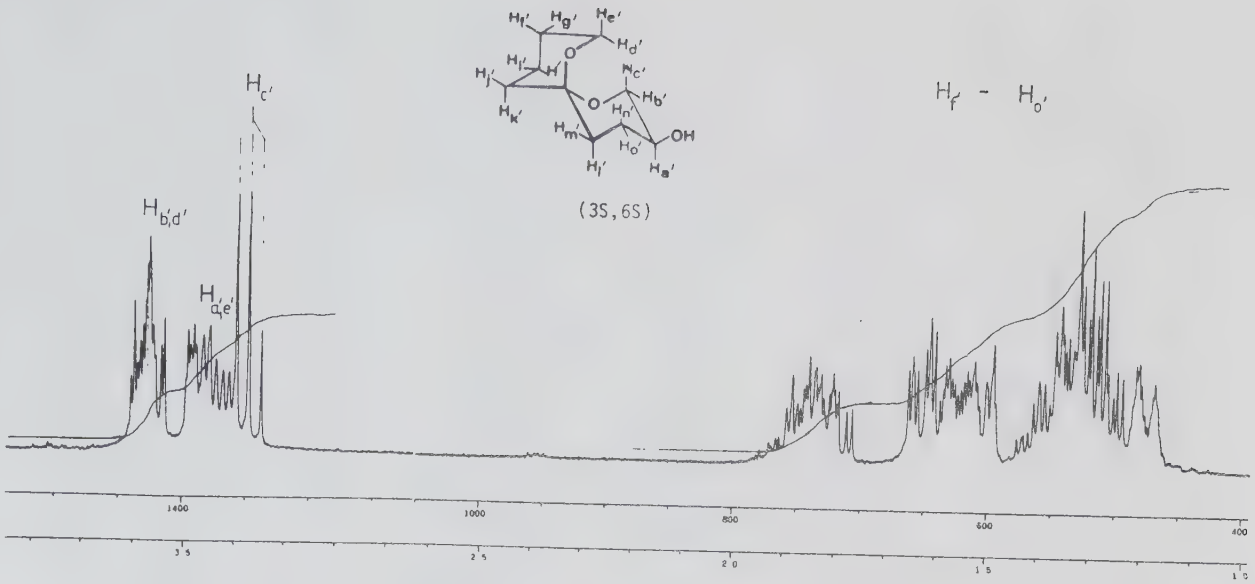
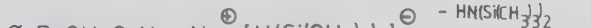


Abb.16): 400MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von (3S,6S)-124a

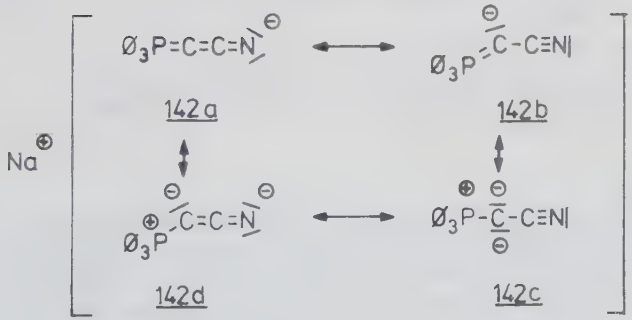
hat und damit als Pseudotriplett (J_{no}= J_{nl}= 13.1Hz) dreier Doppeldubletts (J_{nm}= 5.3Hz, J_{na}= 2Hz) erscheint.
H_j (txd, J_{jk}= J_{jh}= 13.1Hz, J_{ji}= 5.3Hz) ist ebenso wie H_l (txd, J_{lm}= J_{ln}= 13.1Hz, J_{lo}= 5.3Hz) ein Pseudotriplett dreier Dubletts, da beide axialen Protonen je einen geminalen, einen axialen und einen equatorialen Nachbarn besitzen. Die Einstrahlung der Resonanzfrequenz von H_n führt zur Aufhebung der axial-axialen Kopplung J_{nl} = 13.1Hz im Signal bei δ = 1.58 ppm, das somit H_l ist. H_j liegt also bei 1.12 ppm.
Für das Signal von H_h bei δ = 1.76 ppm (qxt, J_{hi}= J_{hj}= J_{hf}= 13.1Hz, J_{hk}= J_{hg}= 4Hz) käme zunächst auch H_f in Frage, das ebenfalls axial steht und einen geminalen, zwei axiale und zwei equatoriale Nachbarn hat. Daß es sich jedoch nicht um H_f handelt, zeigt der Verlust der axial-axialen Kopplung J_{hj}= 13.1Hz im Signal von H_j bei Einstrahlung der Resonanzfrequenz von H_h.
H_o (dxm, J_{on}= 13.1Hz) kann durch die Aufhebung der geminalen Kopplung J_{on}= 13.1Hz bei Einstrahlung in H_n identifiziert werden.
Der Verlust der geminalen Kopplung J_{jk}= 13.1Hz im Signal von H_j bei Einstrahlung in das Signal δ = 1.45 ppm (dxm, J_{jk}= 13.1Hz) zeigt, daß es sich bei letzterem um H_k handelt.
Im Bereich δ = 1.16-1.29 ppm überlagern sich die Signale dreier Protonen. Die Einstrahlung der Resonanzfrequenz von H_h bzw. H_l führt zur Aufhebung zweier bzw. einer Kopplung der Größenordnung 13Hz, d.h. von den verbleibenden vier Wasserstoffatomen kommen nur H_i, H_f und H_m in Frage.
H_g ist somit das Dublett zweier Multipletts bei δ = 1.06 ppm.

2.2. Natrium-cyanomethylentriphenylphosphoran [79]

Gibt man zu einer benzolischen Suspension von Cyanomethylentriphenylphosphoran 141 die äquimolare Menge Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid 61, so entsteht nach kurzer Zeit eine orangefarbene Lösung des korrespondierenden Ylidanions 142. Dieses kann durch Abziehen des Lösungsmittels in Form eines gelben, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Pulvers isoliert werden.



141 61



142a 142b 142d 142c

Die mesomere Grenzformel 142c deutet an, daß es sich bei diesem Ylidanion um einen Vertreter des 1,1-dicarbanionoiden Typs im Sinne der Definition 1.2.1. handelt.

Im folgenden sollen zunächst die spektroskopischen Daten von 141 und 142 verglichen und dadurch Rückschlüsse auf die Struktur und Reaktivität von 142 gezogen werden. Die Ergebnisse von ab-initio-Berechnungen ergänzen diese Betrachtungen.
Gegenstand der weiteren Kapitel werden dann die Umsetzungen von 142 mit verschiedenen elektrophilen Verbindungsklassen sein.

2.2.1. Struktur und Reaktivität

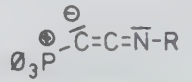
Tabelle 3) faßt die molekülspektroskopischen Daten von 141 und 142 zusammen:

Tabelle 3): Spektroskopische Daten von $Ø_3P{=}C_\alpha H{-}C_\beta{\equiv}N$ 141 und $Na^+ [Ø_3P{=}C_\alpha{=}C_\beta{=}N]^-$ 142

	IR $\nu(C{\equiv}N)$ [cm^{-1}]	^{31}P-NMR δ [ppm]	^{13}C-NMR (C_α) δ [ppm]	$J^1_{P-C\alpha}$ [Hz]
141	2130	+23.2[a]	-2.64[c]	136
142	2000	+ 2.5[b]	+6.60[d]	94.6[e]

[a]: $CDCl_3$, H_3PO_4 extern. Stand. [b]: C_6D_6, H_3PO_4 extern. Stand. [c]: $CDCl_3$. [d]: d^8-Toluol. [e]: -60°C; bei R.T. Koaleszenz.

Im Ausschnitt des IR-Spektrums von 142 (Abb. 17a) ist außer einer mittleren Absorption bei 2130 cm^{-1}, die auf teilweiser Rückhydrolyse zu 141 beruht (IR: Abb. 17b)[78]), eine starke Bande bei 2000 cm^{-1} zu sehen. Dies entspricht dem Bereich der Valenzschwingungen N-substituierter (Triphenylphosphoranyliden)-ketenimine 143. Diese sind gewinkelt, wie Röntgenstrukturanalysen zeigen [80].



143

R = Aryl, Alkyl
IR : $\nu(C{=}C{=}N) = 1980 - 2000\ cm^{-1}$
^{31}P-NMR: $\delta = +2.30 - +6.18$ ppm

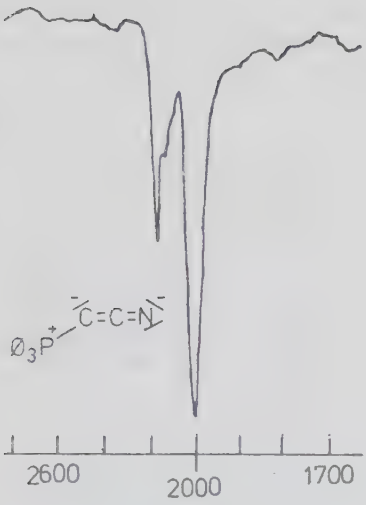


Abb. 17a): Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von 142

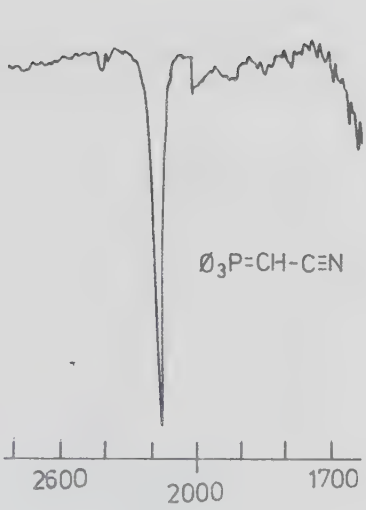


Abb. 17b): Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von 141

In der ^{31}Phosphor-Kernresonanz erscheint das Signal für 142 bei +2.5 ppm (gegenüber +23.2 ppm für 141), also ebenfalls im Bereich der Ylide 143.

Beide Befunde lassen den Schluß zu, daß die mesomere Grenzformel 142d stark an der Elektronenstruktur von 142 beteiligt ist.

Ebenfalls für eine gewinkelte Struktur spricht das Signal des ylidischen Kohlenstoffatoms von 142 in der ^{13}C-Kernresonanz: Während es bei Raumtemperatur infolge Koaleszenz als verbreitertes Singulett bei +6.60 ppm auftritt (Abb. 18a), spaltet es bei -60°C zu einem Dublett mit der Kopplungskonstante J_{P-C_α} = 94.6Hz auf (Abb. 18b).

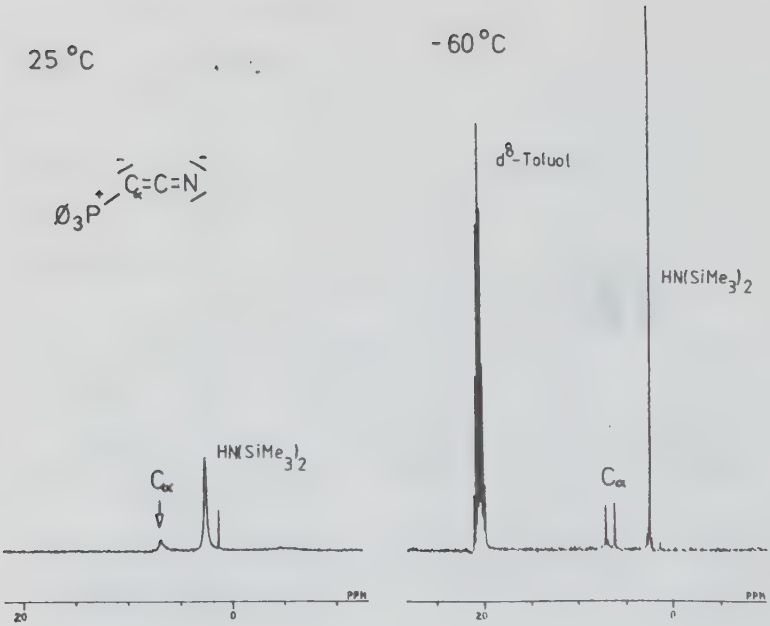
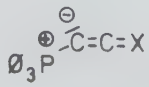


Abb.18a): Ausschnitt aus dem ^{13}C-NMR-Spektrum (C_6D_6) von 142 bei Raumtemperatur

Abb.18b): Ausschnit aus dem ^{13}C-NMR-Spektrum (d^8-Toluol) von 142 bei -60 °C

Da nach theoretischen Berechnungen [81], die experimentell bestätigt wurden [80], mit abnehmender Linearität eines Phosphacumulenylids der allgemeinen Formel 144 auch die Kopplungskonstante $J_{P-C\alpha}$ kleiner werden sollte, deutet dieser relativ niedrige Wert (vgl.: $Ø_3P=C=C=N-Ø$ J_{P-C_α} =147.3Hz, $\sphericalangle P-C_\alpha-C_\beta$ = 134°) auf einen kleinen Winkel $P-C_\alpha-C_\beta$ hin.



X = O, S, N-R

144

Im Einklang mit diesen experimentellen Hinweisen auf die Struktur von 142 stehen die Ergebnisse von ab-initio-Berechnungen der Modellsysteme 145 und 146.[a] Die Abbildungen 19a) und 19b) zeigen die op-

$H_3P-CH-C\equiv N$ $\qquad$ $H_3P=C=C=\overline{N}^{\ominus}$

145 $\qquad$ 146

timierten Geometrien von 145 und 146, die nach der restricted Hartree-Fock-Methode mit den Basissätzen 3-21 + G* bzw. 6-31 + G* erhalten wurden (Erläuterungen hierzu siehe Lit.[82]).
Kennzeichnend für beide Spezies ist die lineare Anordnung der Atome $C_\alpha-C_\beta-N$ und die gewinkelte $P-C_\alpha-C_\beta$-Gruppierung.
In 146 sind die Bindungen $P-C_\alpha$ und $C_\alpha-C_\beta$ gegenüber 145 verkürzt (letztere liegt mit 1.401 bzw. 1.370 Å bereits im Bereich von C=C-Doppelbindungen), während die P-H-Bindungen gestreckt werden.

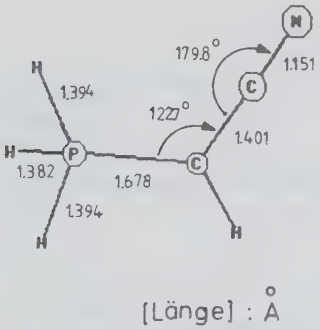


Abb.19a): Optimierte Geometrie von $H_3P=CH-C\equiv N$ 145

[a] Durchgeführt von Dr. T. Clark

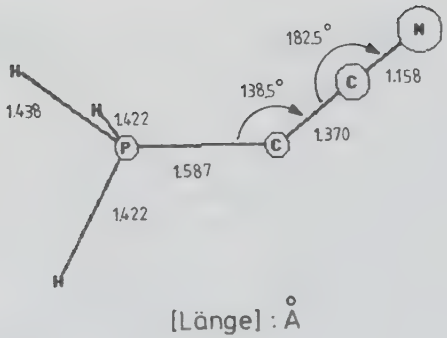
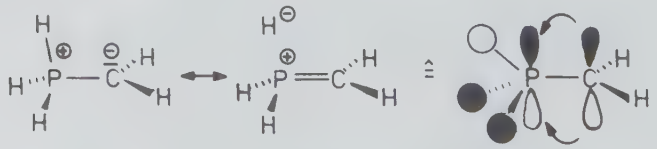


Abb.19b): Optimierte Geometrie von $H_3P{=}C{=}C{=}N^-$ 146

Dies stimmt überein mit neueren Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse in Alkylidenphosphoranen [82]:

A) Ylide werden nicht durch d_π-p_π-Wechselwirkungen stabilisiert, sondern durch negative Hyperkonjugation (147a ↔ 147b). MO-theoretisch bedeutet dies, daß Elektronendichte vom ylidischen Kohlenstoffatom in das antibindende $\pi^*(PR_3)$-Orbital delokalisiert wird (147c). Dadurch verkürzt sich die P-C_α-Bindung, die P-R-Bindungen werden dagegen gelockert:



147a 147b 147c

B) Ab-initio-Berechnungen zeigen, daß die Stabilität entscheidend von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten am ylidischen Kohlenstoffatom abhängt: Während π-Akzeptoren und σ-Donoren die Stabilität erhöhen, wird sie von σ-Donoren und π-Akzeptoren erniedrigt.
Interpretierbar sind diese Ergebnisse durch qualitative MO-Betrachtungen, die davon ausgehen, daß Ylide Komplexe aus Phosphanen und Carbenen sind.

Im Fall von 145 und 146 wirken demnach sowohl Hyperkonjugation als auch die π-Akzeptoreigenschaft der CN-Gruppe als stabilisierende Faktoren. Beide Effekte sind im Ylid-Anion 146 naturgemäß stärker ausgeprägt als im Ylid 145, was zu kürzeren Bindungen $P\text{-}C_\alpha$ und $C_\alpha\text{-}C_\beta$ führt.

Zum Schluß dieses Abschnitts soll die Reaktion von 142 mit Elektrophilen El^+ diskutiert werden:
Die berechnete Ladungsverteilung des Modell-Anions 146 (Abb.20) zeigt, daß die negative Ladung zu annähernd gleichen Teilen am Kohlenstoff C_α und am Stickstoffatom lokalisiert ist. Damit ließe sich

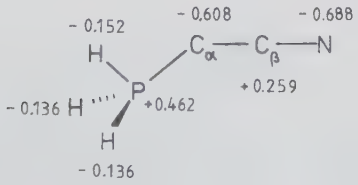
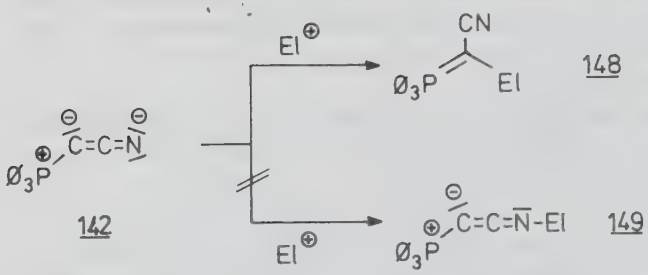


Abb.20): Berechnete Ladungsverteilung des Modell-Anions 146

auch für 142 ein ambidenter Charakter erwarten, d.h. die Addition von Elektrophilen El^+ sollte entweder zu Phosphoranen des Typs 148 führen oder aber zu Kumulenyliden 149. Die Härte des Elektrophils im Pearson´schen Sinn wäre dabei ausschlaggebend für die Richtung

der Reaktion.



Die folgenden Kapitel zeigen jedoch, daß 142 ausschließlich am Kohlenstoffatom C_α reagiert und zwar auch im Fall harter Elektrophile (vgl. 2.2.2.).
Eine mögliche Erklärung hierfür liefert die Struktur des höchsten besetzten Molekülorbitals im Modell-Anion 146 (Abb.21):

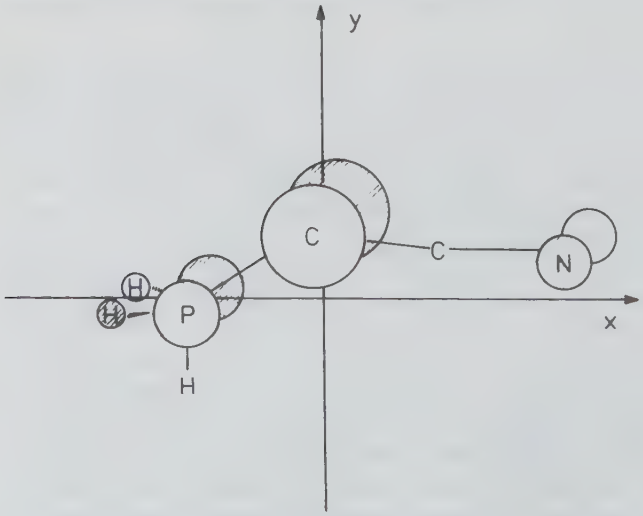


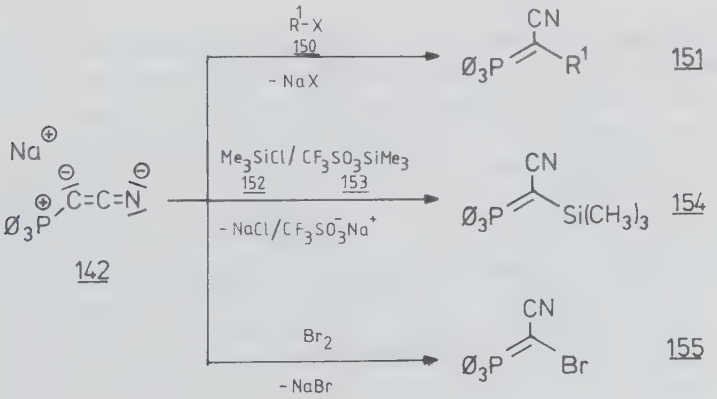
Abb.21): Höchstes besetztes Molekülorbital des Modell-Anions 146

Es setzt sich zusammen aus p_z-Orbitalanteilen des Phosphors, des Kohlenstoffstoffs C_α und des Stickstoffs. Im Kohlenstoff C_β ist eine Knotenebene. Die Koeffizienten des Kohlenstoffs C_α sind jedoch größer als die des Stickstoffs, d.h. die Überlappung des HOMO´s mit dem LUMO eines Elektrophils ist in C_α sehr viel wahrscheinlicher als am Stickstoff.

2.2.2. Umsetzung mit Halogenverbindungen

2.2.2.1. 1-Cyano-alkylidentriphenylphosphorane

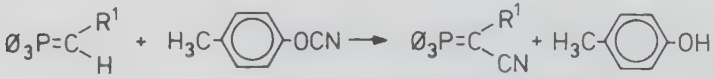
Primäre Alkylhalogenide 150 setzen sich mit 142 zu α-substituierten Phosphoranen 151 um, während sekundäre Alkylhalogenide erst bei höherer Temperatur unter Eliminierung reagieren.
Unabhängig davon, ob es sich um ein weiches oder hartes Alkylierungsagens handelt, erfolgt der Angriff regiospezifisch in der α-Position und nicht am Stickstoff: Sowohl Methyliodid 150 (R^1= CH_3, X = I), als auch Trifluormethansulfonsäuremethylester 150 (R^1=CH_3, X = CF_3-SO_3) bilden mit 142 das α-methylierte Ylid 151 (R^1= CH_3).



Dies gilt auch für Trimethylchlorsilan 152 und Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester 153, deren Umsetzung mit 142 in beiden Fällen zum Trimethylsilyl-cyanomethylentriphenylphosphoran 154 führt.

Elementares Brom reagiert mit 142 zu Brom-cyanomethylentriphenylphosphoran 155.

Bisher wurden Ylide vom Typ 151 vorzugsweise durch Cyanierung anderer Phosphorane mit p-Toluylcyanat gewonnen [78) 83)]:



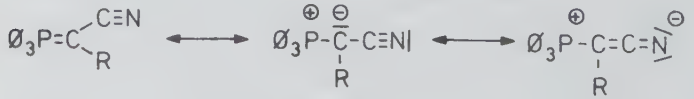
151

Leichter und variabler sind sie aber zweifelsohne nach der hier vorgestellten Methode zugänglich. Überdies ist die Reaktion denkbar einfach durchzuführen:

Zu einer in situ dargestellten Lösung von 142 (vgl. S.51) gibt man ein Äquivalent Halogenverbindung und läßt bei Raumtemperatur reagieren. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels werden die Phosphorane 151 als rohe Öle erhalten, die aus Essigester/Hexan sehr leicht kristallisieren. Tabelle 4) (S.61) zeigt Beispiele.

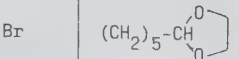
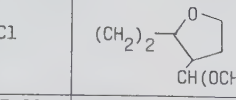
Spektroskopische Eigenschaften:

Stärkste Bande der IR-Spektren (vgl. Abb.22) ist die scharfe Absorption der Nitrilgruppe zwischen 2105 und 2140 cm^{-1}. Diese- im Vergleich zu anderen C≡N-Schwingungen (2200 - 2240 cm^{-1}) - langwellige Verschiebung ist wie bei den Acylyliden 68 Folge der Delokalisierung des Elektronenpaares am Ylidkohlenstoffatom (151β↔ 151γ):



151α 151β 151γ

Tabelle 4): Phosphorane $Ø_3P{=}C(CN)\text{-}R^1$ 151 aus 142 und Halogenverbindungen $R^1\text{-}X$ 150

151	X	R^1	Ausb. [%]	Smp. [°C]	IR (KBr) $\nu(C{\equiv}N)$ [cm^{-1}]	$^{31}P\text{-}NMR$[a] δ[ppm]
a	Cl	$CH_2\text{-}C_6H_5$	74	124	2140	26.18
b	Br	$CH_2\text{-}CH{=}CH_2$	72	101-102	2110	25.82
c	I/CF_3SO_3	CH_3	93/86	171-172[b]	2120	26.08
d	I	$n\text{-}C_4H_9$	78	71-72	2105	25.31
e	Cl	$CH_2\text{-}Si(CH_3)_3$	73	125-127	2130	26.46
f	Br		88 (roh)	ölig	-	-
g	Cl		51	103-105	2125	25.37
154	Cl/CF_3SO_3	$Si(CH_3)_3$	86/79	142-144	2120	25.27
155	Br	Br	85	164[c]	2120	21.96

[a]: $CDCl_3$, H_3PO_4 ext. Stand. [b]: Smp. Lit.[78] 172-173 °C. [c]: Smp. Lit.[84] 162.5-164.5 °C.

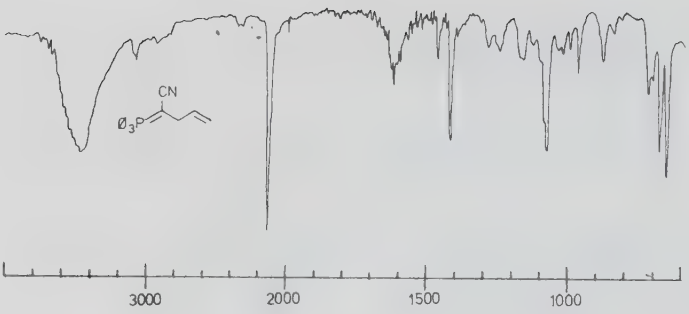


Abb.22): IR-Spektrum von 151b

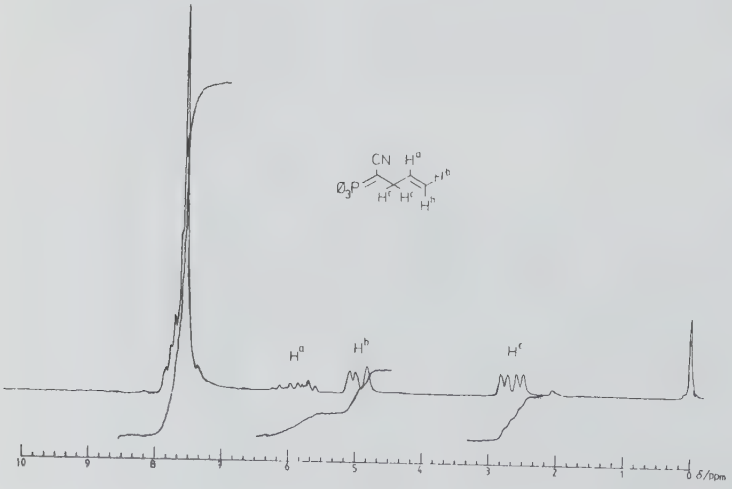
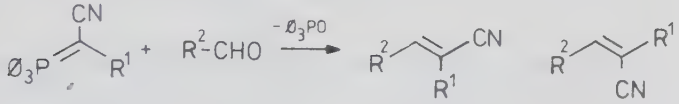


Abb.23): ^{1}H-NMR-Spektrum von 151b

Der Bereich der ^{31}Phosphorresonanzen (25.3 - 26.5 ppm) zeigt, daß der Phosphor noch stärker entschirmt ist als in den Acylyliden 68, d.h. die mesomere Grenzformel 151α hat für die tatsächliche Ladungsverteilung keine Bedeutung.
In den Massenspektren ist der Molekülionpeak von variabler Intensität. Die Fragmentierungsschemata entsprechen dem jeweiligen Rest R^1 (vgl. Experimenteller Teil).

2.2.2.2. Darstellung α-verzweigter, α,β-ungesättigter Nitrile

Die Wittigreaktion der Ylide 151 mit Aldehyden 80 liefert α-verzweigte, α,β-ungesättigte Nitrile 156:



151 80 E- 156 Z- 156

Die Beispiele in Tabelle 5) belegen, daß nicht nur aromatische [78], sondern auch aliphatische Aldehyde verschiedenster Art in dieser Weise umgesetzt werden können.
Wie zu erwarten, fallen die ungesättigten Nitrile als E,Z-Gemische an, wobei das E-Isomer jeweils deutlich überwiegt [78].
Das numerische Isomerenverhältnis ergibt sich aus den Gaschromatogrammen, die Konfigurationszuordnung dagegen erfolgt über die ^{1}H-NMR-Spektren :
Hier unterscheiden sich Haupt- und Nebenkomponente in der chemischen Verschiebung des olefinischen Protons. Der Vergleich mit Inkrement-berechneten Werten [85] zeigt, daß es sich bei ersterer um das E-Isomere handelt. Die Abbildungen 24) und 25) verdeutlichen dies am Beispiel von 156c und 156e.

Tabelle 5): α-verzweigte, α,β-ungesättigte Nitrile R^2-CH=C(CN)-R^1 156 aus Phosphoranen 151 bzw. 156 und Aldehyden 80

156	R^1	R^2	Ausb. [%]	Sdp. [°C/Torr]	E:Z
a	$CH_2C_6H_5$	(E)-CH=CH-$(CH_2)_2$-CH_3	41	103-105/0.01	6.0 : 1
b	CH_2-CH=CH_2	n-C_3H_7	52	89/15	5.4 : 1
b	CH_3	n-C_4H_9	68	72-74/15	5.7 : 1
d	n-C_4H_9	C_6H_5	64	75-76/0.01[a]	6.6 : 1
e	$CH_2Si(CH_3)_3$	n-C_4H_9	79	85-89/12[a]	1.5 : 1
f	Br	n-C_7H_{15}	47	74-78/0.1	3.2 : 1

[a]: Kugelrohrdestillation, Luftbadtemperatur.

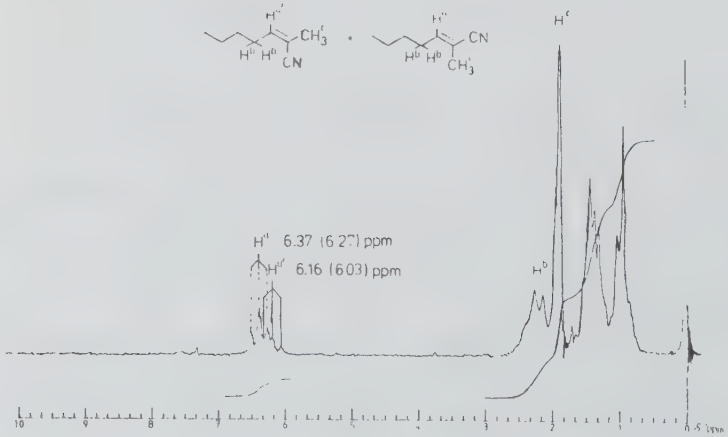


Abb.24): ^{1}H-NMR-Spektrum von 156c; die in Klammern angegebenen Verschiebungen sind für E- bzw. Z-156c berechnet.

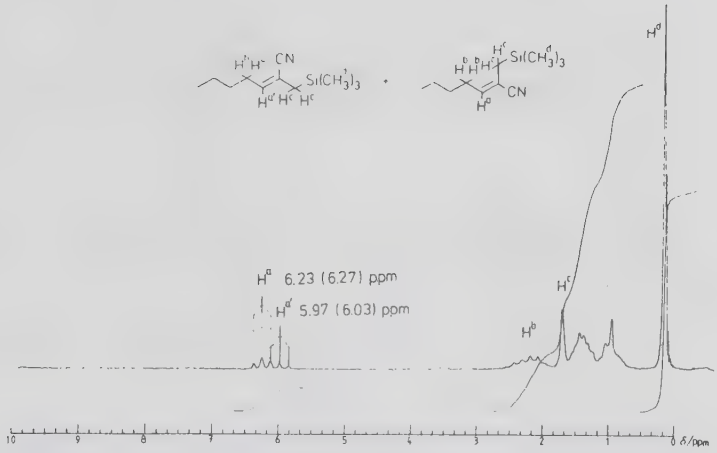
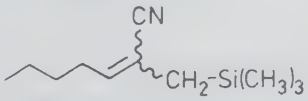


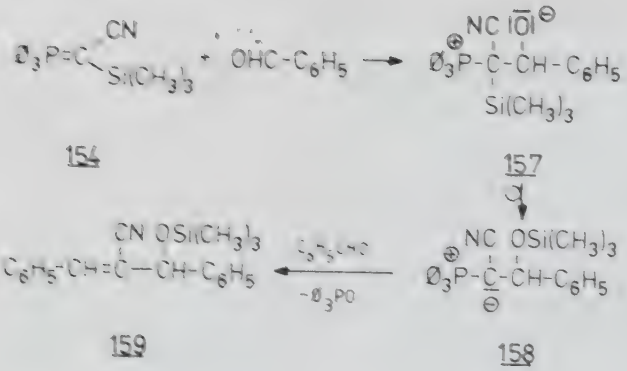
Abb.25): ^{1}H-NMR-Spektrum von 156e; die in Klammern angegebenen Verschiebungen sind für E- bzw. Z-156e berechnet.

Das Nitril 156e demonstriert, daß durch diese Reaktionsfolge auch 2-Cyano-allylsilane zugänglich werden, die eine Vielfalt präparativer Möglichkeiten beinhalten [86) 87)]:



156e

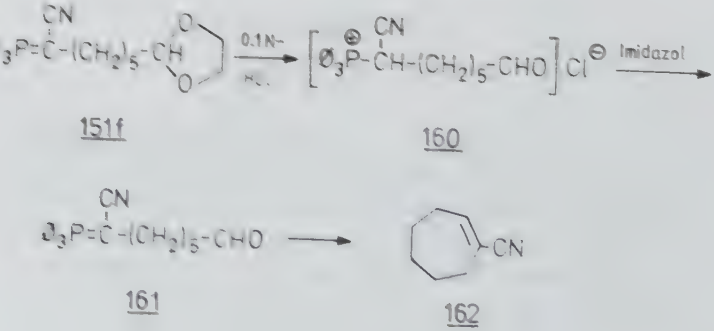
Während Brom-cyanomethylentriphenylphosphoran 155 bei der Wittigreaktion α-Brom-α,β-ungesättigte Nitrile liefert (156f), reagiert Trimethylsilyl-cyanomethylentriphenylphosphoran 154 mit aliphatischen Aldehyden in unübersichtlicher Weise. Seine Umsetzung mit zwei Äquivalenten Benzaldehyd dagegen führt zum O-silylierten Hydroxynitril 159:



154 157 159 158

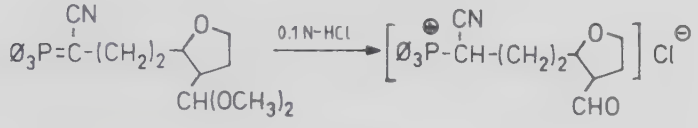
Es ist anzunehmen, daß das Primärprodukt 157 zum Vlid 158 umlagert, welches dann mit einem zweiten Mol Benzaldehyd zu 159 reagiert.

Von besonderem präparativen Interesse sind die Vlide 151f und 151g, da sie den Aufbau von Ringsystemen ermöglichen:
Behandelt man 151f mit 0.1 N-Salzsäure, so wird die Acetalgruppe abgespalten und man erhält das Phosphoniumchlorid 160. Tropft man 160, gelöst in Dichlormethan, zu einer siedenden Lösung von Imidazol, ebenfalls in Dichlormethan, so bildet sich zunächst das Vlid 161, das unter intramolekularer Wittigreaktion in das 1-Cycloheptenylnitril 162 übergeht:

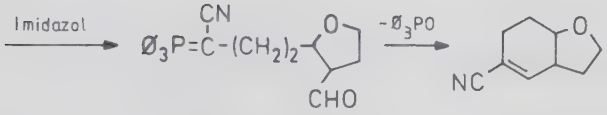


151f 160 161 162

In analoger Weise wird aus 151g über 163 und 164 das bicyclische Nitril 165 erhalten:



151g 163



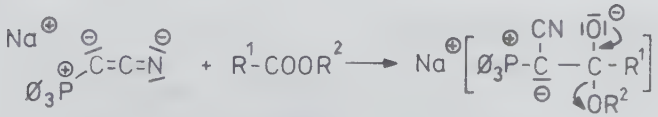
164 165

Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß Bestmann und Schobert [88] bereits früher auf vergleichbarem Weg makrocyclische Lactone synthetisierten.

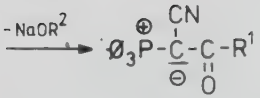
2.2.3. Umsetzung mit Carbonsäureestern

2.2.3.1. Acylcyanomethylentriphenylphosphorane

Carbonsäureester 166 (auch enolisierbare) reagieren mit 142 über die salzartige Zwischenstufe 167 zu acylierten Cyanoyliden 168 und Natriumalkoholat:

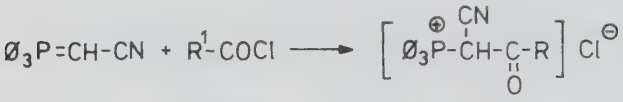


142 166 167

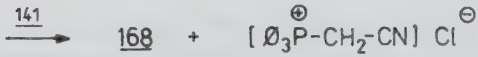


168

Ylide vom Typ 168 sind auch aus Cyanomethylentriphenylphosphoran 141 und Säurechloriden 169 zugänglich [89]:



141 169 170



168

171

Die Reaktion verläuft jedoch unter Umylidierung [90], d.h. das primär gebildete Phosphoniumsalz 170 wird von einem weiteren Äquivalent 141 zum Produkt 168 deprotoniert wobei gleichzeitig Cyanomethyltriphenylphosphoniumchlorid 171 entsteht.
Die hier vorgestellte Methode vermeidet nicht nur die Umylidierung, sondern hat überdies den Vorteil der größeren Anwendungsbreite durch Verwendung der Carbonsäureester. Besonders deutlich wird dies am Beispiel 168c (Tabelle 6), das durch Umsetzung von 142 mit O-[1-(Ethoxy)-ethyl]-L-Milchsäureethylester erhalten wird.

Spektroskopische Eigenschaften:

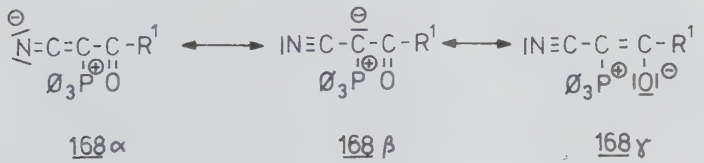
In den IR-Spektren fällt auf, daß sowohl die C≡N- als auch die C=O-Bande weniger stark langwellig verschoben ist als bei den Cyano- bzw. Acylyliden 151 bzw. 68. Ursache hierfür ist die Konkurrenz der

Tabelle 6): Acylcyanoylide $Ø_3P{=}C(CN)\text{-}(CO)\text{-}R^1$ 168 aus 142 und Carbonsäureestern 166

168	R^1	Ausb. [%]	Smp. [°C]	IR (KBr) $\nu(C{\equiv}N)$, $\nu(C{=}O)$ [cm^{-1}]	^{31}P-NMR[a] δ[ppm]
a	C_6H_5	78	207[b]	2160, 1535	22.11
b	$(CH_2)_8\text{-}CH{=}CH_2$	65	95	2160, 1580	20.35
c	EE= 1-(Ethoxy)-ethyl	72	137-148[c]	2180, 1595	21.20/20.88

[a]: $CDCl_3$, H_3PO_4 ext. Stand. [b]: Smp. Lit.[89] 208 °C.
[c]: Schmelzbereich des Diastereomerengemisches, das aufgrund der EE-Schutzgruppe erhalten wird.

beiden π-Akzeptorgruppen um das Elektronenpaar des ylidischen Kohlenstoffatoms (168α ↔ 168β ↔ 168γ):



168α 168β 168γ

Mit 20.9 bis 22.1 ppm liegen die Phosphorresonanzen zwischen den Bereichen der Cyanoylide 151 und der Acylylide 68. Dies überrascht, da zwei π-Akzeptorgruppen eine noch stärkere Entschirmung des Phosphors bewirken sollten als in 151 oder 68. Eine mögliche Erklärung

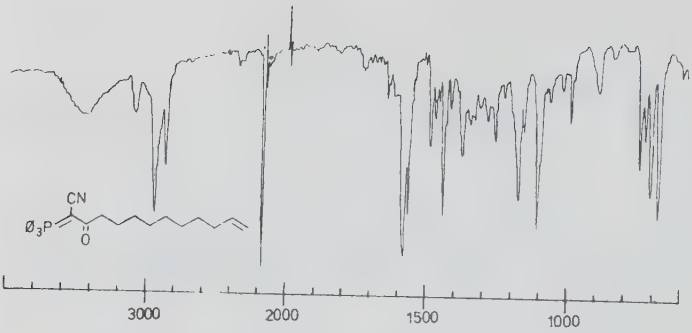


Abb. 26): IR-Spektrum von 168b

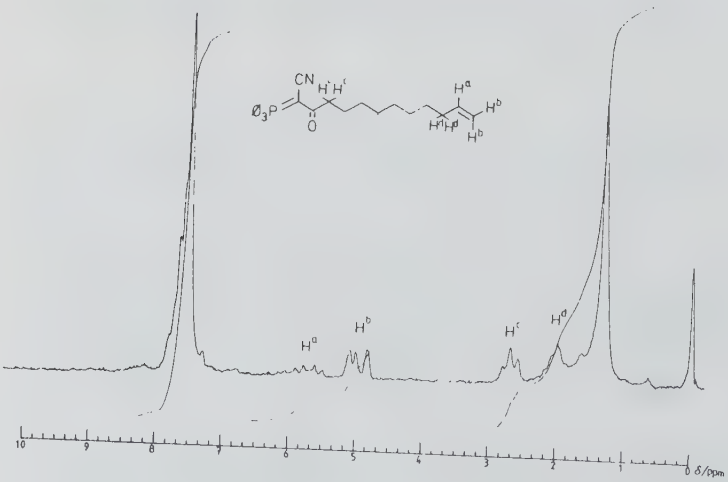
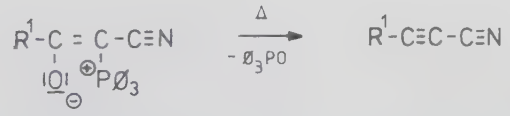


Abb. 27): ^{1}H-NMR-Spektrum von 168b

ist die, daß der negativierte Sauerstoff (vgl. 168γ) den Phosphor teilweise elektronisch abschirmt.
Der gleiche Effekt dürfte dafür verantwortlich sein, daß die Phosphorresonanzen der Acylylide 68 weniger stark nach tiefem Feld verschoben sind als die der Cyanoylide 151, obwohl die π-Akzeptorwirkungen der Carbonyl- und der Cyanogruppe von vergleichbarer Stärke sind.

2.2.3.2. Alkinylnitrile

Trippet und Gough[89] beschrieben für R^1= Phenyl und n-Propyl die Pyrolyse von Phosphoranen des Typs 168. Sie führt unter intramolekularer Abspaltung von Triphenylphosphinoxid zu Alkinylnitrilen 172:



168 172

Diese Thermolyse gelingt auch mit 168b und 168c, die funktionalisierte Reste R^1 enthalten. Tabelle 7 zeigt jedoch, daß die verwendeten Techniken (Pyrolyse im Kugelrohr bzw. in einer Kurzwegdestillationsapparatur) nur mäßige Ausbeuten an 172 liefern.
Bemerkenswert ist der in beiden Fällen identische, äußerst unangenehme Geruch dieser Verbindungen, der offensichtlich spezifisch für die Gruppierung C≡C-C≡N ist.
Letztere verursacht im Infrarotspektrum (vgl. Abb. 28) zwei mittelstarke, kurzwellig verschobene Banden um 2270 und 2310 cm^{-1}.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 172a zeigt, daß die terminale Doppelbindung unter den Pyrolysebedingungen (240°C) nicht wandert.

Tabelle 7): Alkinylnitrile R^1-C≡C-C≡N 172 durch Pyrolyse von Yliden 168

172	R^1	Ausb.[%]	Sdp.[°C/Torr]	$[\alpha]_D^{20}$
a	$(CH_2)_8$-CH=CH_2	21	76-77/0.07[a]	-
b	EE=1-(Ethoxy)-ethyl	26	42-50/0.05[a]	-3.1°[b]

[a]: Kugelrohrdestillation, Luftbadtemp. [b]: c = 1.4 ($CDCl_3$), Drehwert der Diastereomerenmischung

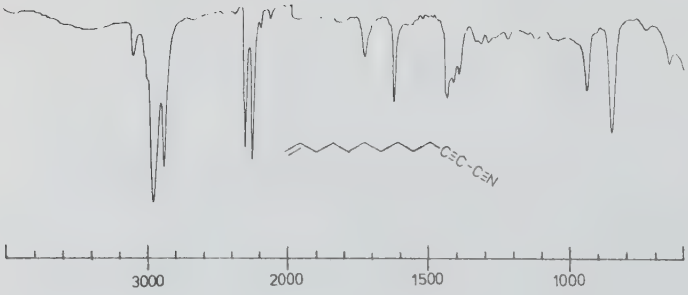


Abb.28): IR-Spektrum von 172a

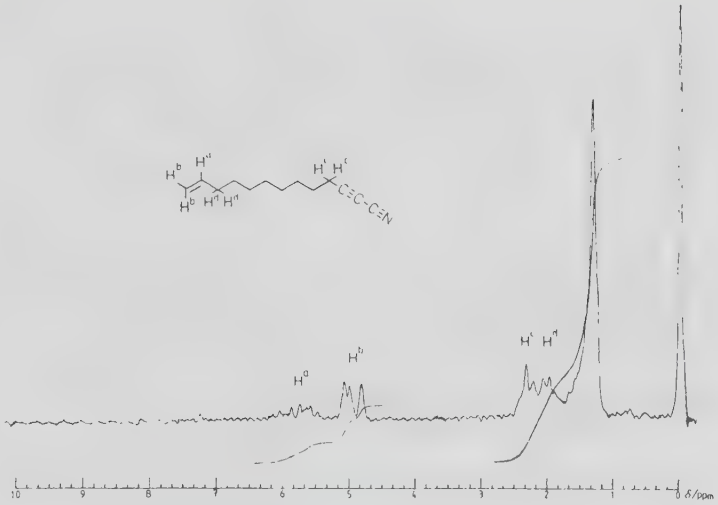
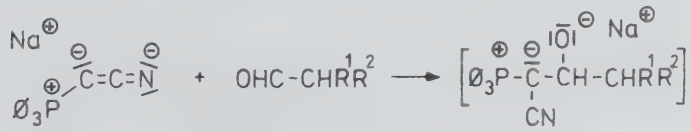


Abb. 29): ^{1}H-NMR-Spektrum von 172a

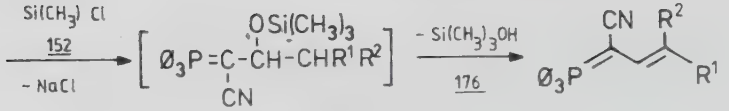
2.2.4. Umsetzung mit Aldehyden

2.2.4.1. Alkenylcyanomethylentriphenylphosphorane

Läßt man 142 bei -78°C in Toluol nacheinander mit einem Aldehyd vom Typ 173 und dann mit Trimethylchlorsilan 152 reagieren, so isoliert man nach Aufwärmen der Reaktionsmischung nicht die erwarteten Ylide 175, sondern die durch Abspaltung von Trimethylsilanol 176 entstehenden α,β-ungesättigten Cyanoylide 177:



142 173 174



175 177

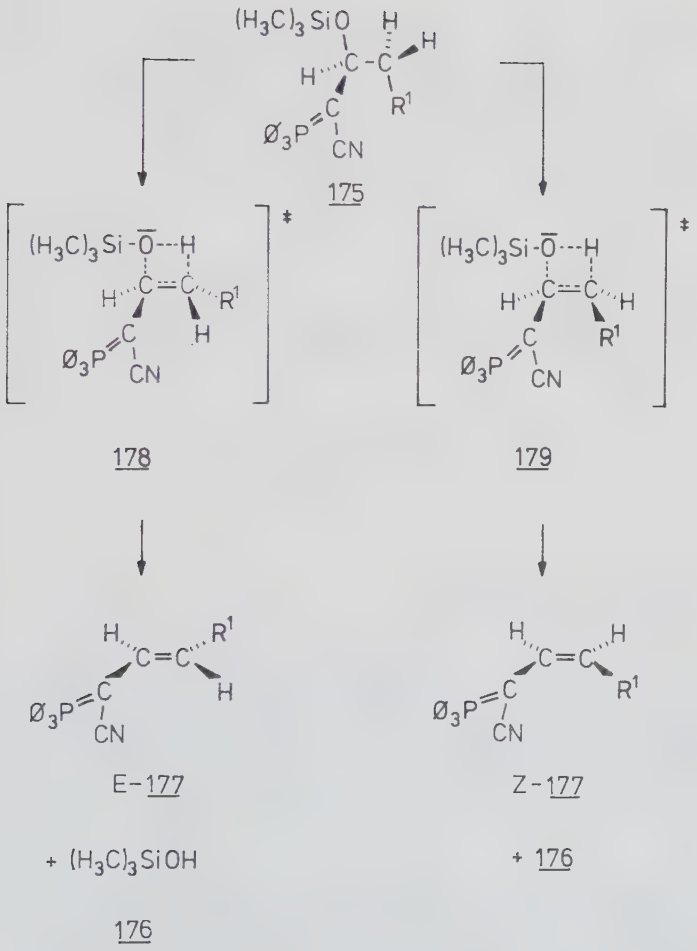
Ist R^2= H wie in 177a und 177b (vgl. Tabelle 8), so erfolgt die Eliminierung stereospezifisch nach trans, was anhand der Wittigprodukte der Ylide 177 nachgewiesen werden kann (siehe 2.2.4.2).

Tabelle 8): Alkenylcyanomethylentriphenylphosphorane $Ø_3P=C(CN)-CH=CR^1R^2$ 177 aus 142 und Aldehyden 173

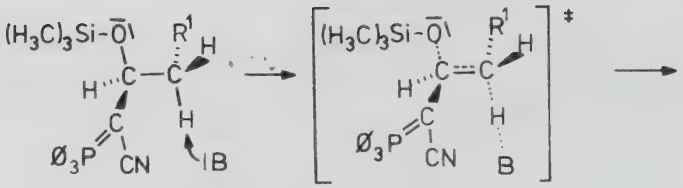
177	R^1	R^2	Ausb. [%]	Smp. [°C]	IR (KBr) ν(C≡N), ν(C=C) [cm^{-1}]	^{31}P-NMR[a] δ [ppm]
a	n-C_3H_7	H	58	97-99	2155, 1620	21.01
b	C_2H_5	H	55	119-121	2140, 1620	21.67
c	CH_3	CH_3	35	190-192	2140, 1630	23.13

Diese Stereospezifität setzt voraus, daß es sich entweder um eine cyclische Eliminierung handelt oder aber um einen E_2-Mechanismus.

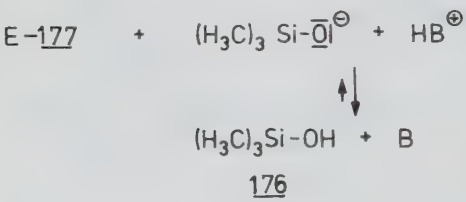
Im ersten Fall wird ein viergliedriger Übergangszustand 178 bzw. 179 durchlaufen, in dem die Trimethylsilyloxygruppe und das abzuspaltende Proton synkoplanar stehen: 178 ist dabei energetisch günstiger, da der Rest R^1 und die Ylidgruppe transständig zueinander sind, d.h. es wird E-177 gebildet.



Im zweiten Fall, der E_2-Eliminierung, müssen die Trimethylsilyloxygruppe und das abzuspaltende Proton antikoplanar orientiert sein. Auch hier wird sich unter Einwirkung einer Base B (die ein weiteres Molekül 175 oder bereits gebildetes Ylid 177 sein kann) der stabilere Übergangszustand 180 bilden, in dem sich der Rest R^1 und die Ylidgruppierung in anti-Stellung zueinander befinden, und der zu E-177 führt.



175 180



176

Spektroskopische Eigenschaften:

Die C=C-Valenzschwingung der Alkenylcyanoylide 177 absorbiert bei 1620 bzw. 1630 cm^{-1}, also im Vergleich zu anderen Olefinen nicht langwellig verschoben. D.h. das Elektronenpaar des ylidischen Kohlenstoffatoms wird hauptsächlich in die Cyanogruppe delokalisiert, deren Bande dementsprechend im gleichen Bereich erscheint wie die gesättigter Alkylcyanoylide 151 (vgl. Abb.30).

Im ^{1}H-NMR-Spektrum spaltet das Signal der olefinischen Protonen im Fall von 177a und 177b zum komplizierten AB-Teilspektrum eines $XABY_2$-Systems auf (X = Phosphor). In 177c dagegen koppelt das olefinische Proton in erster Näherung nur mit dem Phosphor und ist daher ein Dublett mit der Kopplungskonstante J^{3}_{P-H} = 8Hz.

Die chemischen Verschiebungen der ^{31}P-NMR-Spektren entsprechen denen der Acylcyanoylide 168, d.h. die C=C-Doppelbindung übt auf den Phosphor den gleichen abschirmenden Effekt aus wie die C=O-Gruppe (vgl. S.71).

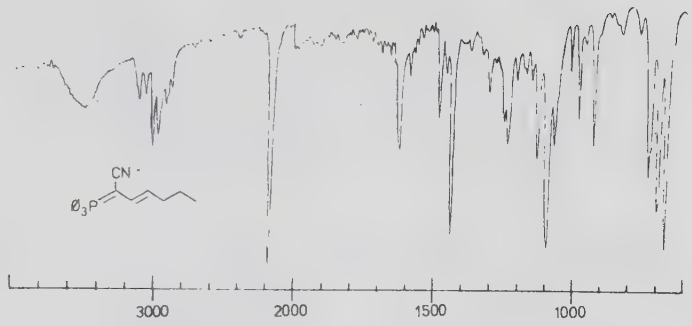


Abb.30): IR-Spektrum von 177a

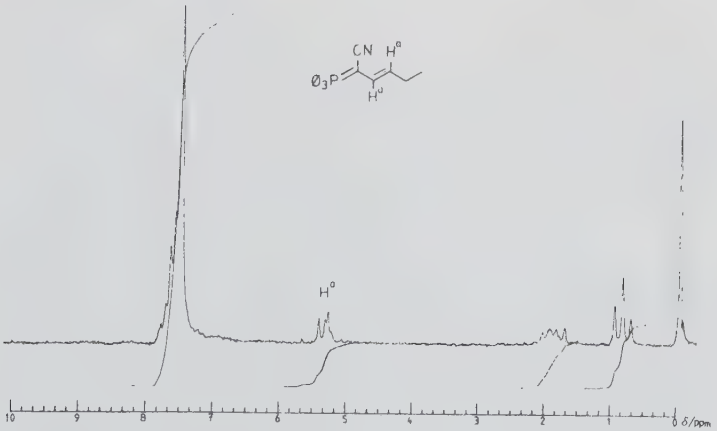
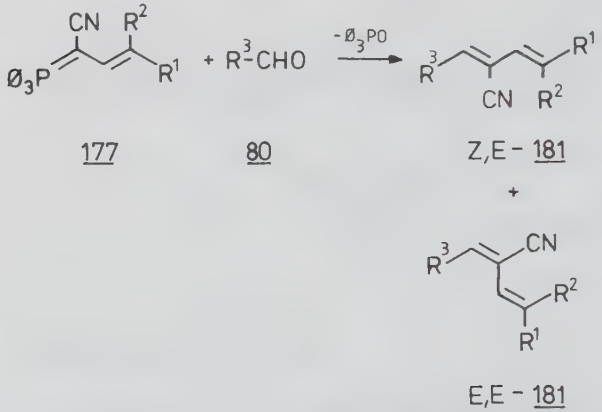


Abb.31): ^{1}H-NMR-Spektrum von 177b

2.2.4.2. (n+1)-Cyano-(n, n+2)-alkadiene

Die Wittigreaktion der Alkenylcyanoylide 177 mit Aldehyden 80 führt zu (n+1)-Cyano-(n, n+2)-alkadienen 181. Allerdings sind im Vergleich zu den Phosphoranen 151 längere Reaktionsdauern bei höherer Temperatur erforderlich (24-48 h, Toluol/Siedehitze).



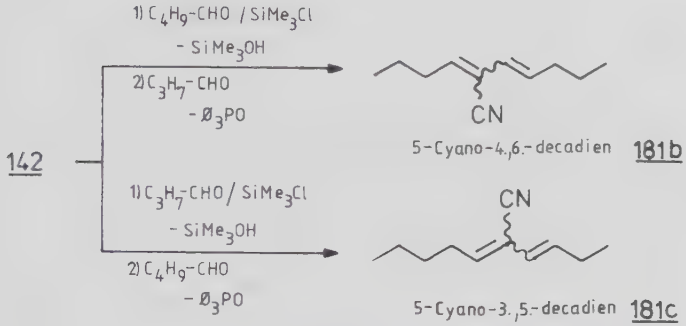
Wie Tabelle 9) zeigt, werden damit Diene dieser Art in breiter Variation zugänglich.

Tabelle 9): Cyano-alkadiene R^3-CH=C(CN)-CH=CR^1R^2 181 aus Alkenylcyanoyliden 177 und Aldehyden 80

181	R^1	R^2	R^3	Ausb. [%]	Sdp. [°C/Torr]	E,E : Z,E
a	n-C_3H_7	H	3-Cyclohexenyl	72	94/0.05	2.5 : 1
b	n-C_3H_7	H	n-C_3H_7	48	60-64/0.3[a]	3.4 : 1
c	C_2H_5	H	n-C_4H_9	52	67/0.3	2.9 : 1
d	CH_3	CH_3	n-C_7H_{15}	68	77-82/0.07[a]	4.3 : 1[b]

[a]: Kugelrohrdest., Luftbadtemp. [b]: Verhältnis E : Z

Die Beispiele 181b und 181c demonstrieren anschaulich, daß bei dieser Reaktionssequenz je nach der Reihenfolge, in der man zwei Aldehyde einsetzt, ein anderes Dien-Isomer erhalten wird:



Stereochemische Analyse:

Im Alkenylcyanoylid 177c ist $R^1 = R^2 = CH_3$, d.h. es gibt bezüglich der Doppelbindung keine geometrische Isomerie. Bei der Wittigreaktion von 177c mit Caprylaldehyd entsteht (wie bei den Alkylcyanoyliden 151) ein Gemisch aus E- und Z-181d der Zusammensetzung 4.3 : 1 (Gaschromatogramm). Analog dem Vorgehen im Abschnitt 2.2.2.2. kann der Hauptkomponente anhand des ^{1}H-NMR-Spektrums die E-Konfiguration zugeordnet werden (Abb.32).

Bei der Umsetzung von 177a und 177b mit Aldehyden entstehen ebenfalls nur jeweils zwei geometrische Isomere im ungefähren Verhältnis 3 : 1. Hieraus muß geschlossen werden, daß die in den Yliden bereits vorhandene Doppelbindung eine einheitliche Konfiguration besitzt.

Wie die IR-Spektren von 181a und 181b (Abb.34 und 35) belegen, handelt es sich dabei um die E-Geometrie: Beide weisen eine intensive Bande bei 955 bzw. 965 cm^{-1} auf, die durch die out-of-plane-Deformationsschwingung der trans-1,2-disubstituierten Doppelbindung verursacht wird.

Ob die cyansubstituierte Doppelbindung überwiegend in der E- oder

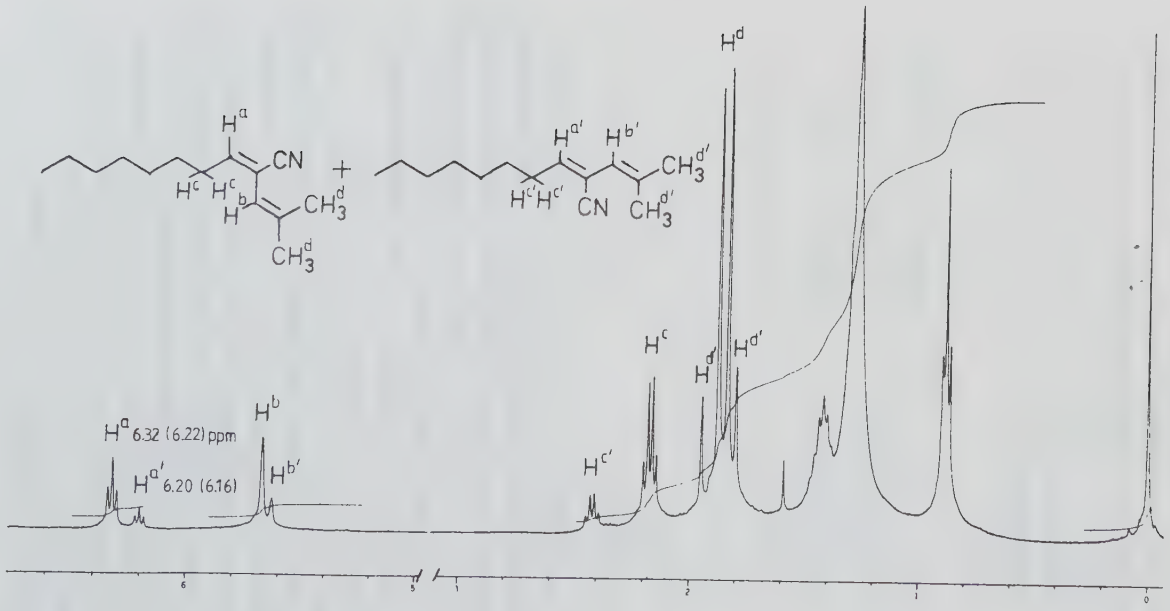


Abb.32): 400MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 181d; die in Klammern angegebenen Verschiebungen sind für E- bzw. Z-181d berechnet.

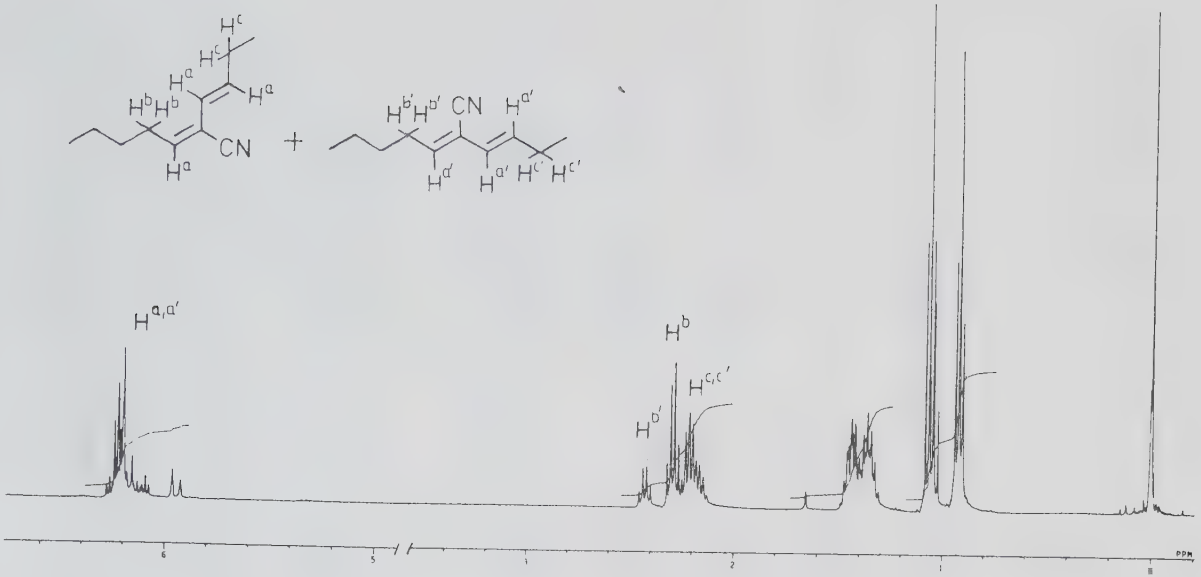


Abb.33): 400MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 181c

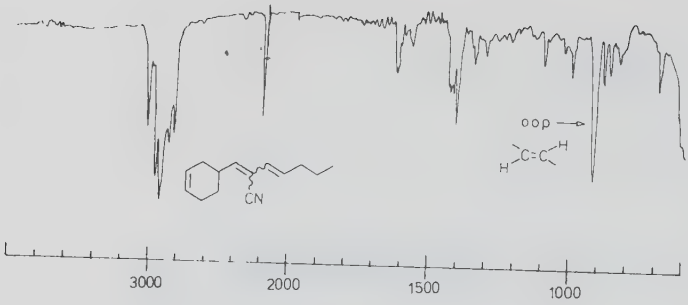


Abb.34): IR-Spektrum von 181a

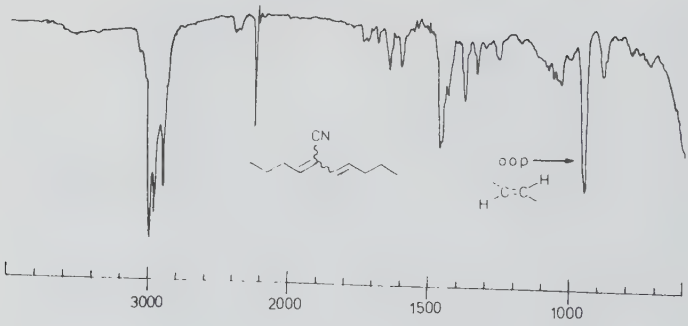


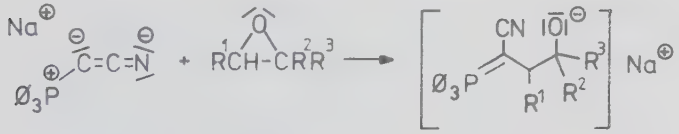
Abb.35): IR-Spektrum von 181b

Z-Konfiguration vorliegt, kann aus den ^{1}H-NMR-Spektren allerdings nicht entnommen werden, da alle drei olefinischen Protonen zu einem komplizierten Signal überlagern (vgl. Abb.33). Ersteres ist jedoch

mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, da bei Wittigreaktionen mit α-Cyanoyliden (und insbesondere auch mit 177c) stets das E-Isomere im Überschuß gebildet wird.
Insgesamt handelt es sich also um 3:1-Gemische aus E,E- und Z,E-(n+1)-Cyano-(n, n+2)-alkadienen 181.

2.2.5. Umsetzung mit Epoxiden

Epoxide 182 werden durch das Ylid-Anion 142 regioselektiv am niedriger substituierten Kohlenstoffatom unter Ringöffnung angegriffen:

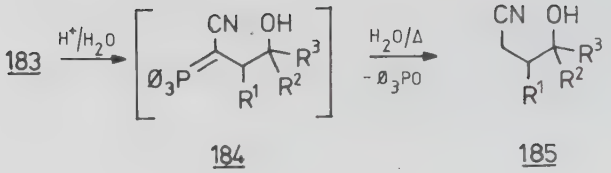


142 182 183

Aus der zunächst entstehende Spezies 183 werden je nach Art der Aufarbeitung unterschiedliche Produkte erhalten.

2.2.5.1. Neutrale Hydrolyse des Primärprodukts - Synthese von γ-Hydroxynitrilen

Bei Hydrolyse der benzolischen Lösung des Primärprodukts 183 und gleichzeitiger Neutralisation der wäßrigen Phase mit 2 N-Salzsäure (pH ≈ 7.5) werden die zunächst entstehenden γ-Hydroxy-alkylcyanoylide 184 rasch zu γ-Hydroxynitrilen 185 verseift (vgl. mit der Verseifung von Acylyliden [14) 15)]). Diese präparativ wertvolle Substanzklasse wird damit besonders einfach zugänglich. Tabelle 10) zeigt Beispiele.



184 185

Tabelle 10): γ-Hydroxynitrile 185 aus 142 und Epoxiden 182

185	R^1	R^2	R^3	Ausb. [%]	Sdp.[a] [°C/Torr]
a	H	H	C_2H_5	63	58-62/0.3[b]
b	H	H	C_6H_5	65	102-108/0.05[c]
c	$-(CH_2)_4-$		H	72	75-80/0.05[d]

[a]: Kugelrohrdest., Luftbadtemp. [b]: Sdp. Lit.[91] (nicht einsehbar). [c]: Sdp. Lit.[92] 110-112 °C/0.05 Torr. [d]: Sdp. Lit.[93] 120-112 °C/ 5 Torr.

Spektroskopische Eigenschaften:

In den IR-Spektren ist die Nitrilbande verglichen mit der α,β-ungesättigter Nitrile nur wenig intensiv (Abb.36). Sie liegt zwischen 2240 und 2265 cm^{-1}.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 185b beweist, daß der Angriff von 142 tatsächlich ausschließlich am niedriger substituierten Kohlenstoff des Epoxids 182 erfolgt:
Bei einem teilweisen Angriff am anderen Epoxykohlenstoff würde 185b

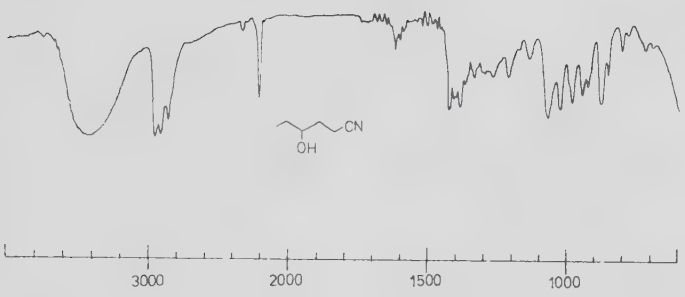


Abb.36): IR-Spektrum von 185a

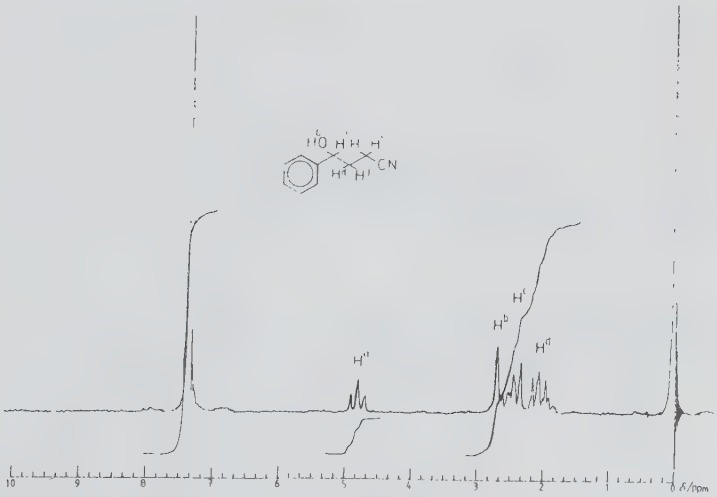
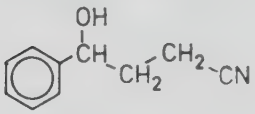
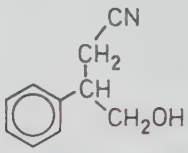


Abb.37): ^{1}H-NMR-Spektrum von 185b

im Gemisch mit 185b' vorliegen, dessen OH-benachbarte CH_2-Gruppe ein Dublett um δ = 4 ppm zur Folge hätte. Letzteres tritt aber nicht auf (vgl. Abb.37).



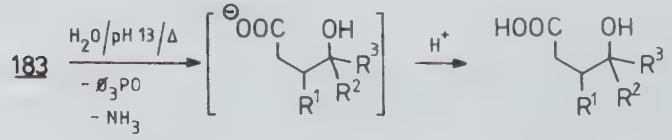
185b



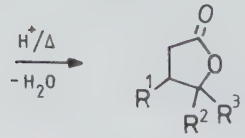
185b'

2.2.5.2. Alkalische Hydrolyse des Primärprodukts - Synthese von γ-Butyrolactonen

Bei Hydrolyse des Primärprodukts 183 ohne gleichzeitige Säurezugabe stellt sich der pH-Wert der wäßrigen Phase auf ca. 13 ein. Erhitzt man das Zweiphasensystem, so wird unter den stark alkalischen Bedingungen nicht nur die Ylidfunktion, sondern auch die Nitrilgruppe verseift, wobei die γ-Hydroxycarboxylate 186 entstehen. Durch Ansäuern erhält man die Hydroxycarbonsäuren 187, die bei Erwärmen zu den γ-Butyrolactonen 188 cyclisieren. (Für R^1= R^2= H, R^3= Phenyl ist die Hydroxysäure 187b isolierbar).



186 187



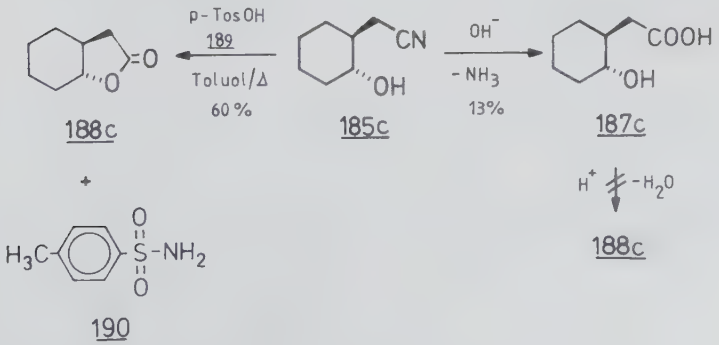
188

Tabelle 11): γ-Butyrolactone 188 aus 142 und Epoxiden 182

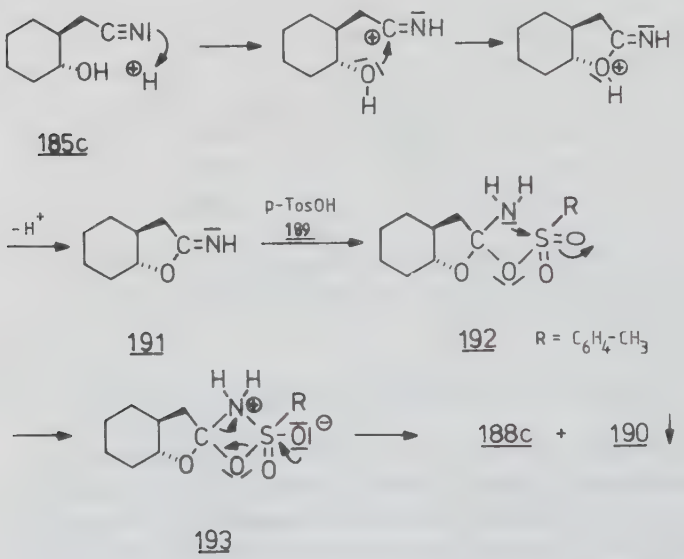
188	R^1	R^2	R^3	Ausb. [%]	Sdp.[a] [°C/Torr]	Smp. [°C]
a	H	H	C_2H_5	71	40-44/0.3[b]	-
b	H	H	C_6H_5	77	74-78/0.06	35-36[c]
c	$-(CH_2)_4-$		H	60	90-95/0.05[d]	-

[a]: Kugelrohrdest., Luftbadtemp. [b]: Sdp. Lit.[94] 220 °C/760 Torr; Lit.[95] 96.5-97.5 °C/15 Torr. [c]: Smp. Lit.[96] 37 °C. [d]: Sdp. Lit.[97] 131-132 °C/11.5-12 Torr; 118-119 °C/6 Torr; Lit.[98] 87-88 °C/0.3 Torr.

Das im Fall des Primäraddukts mit Cyclohexenoxid zunächst entstehende Hydroxynitril 185c wird allerdings auch bei mehrtägigem Kochen des alkalischen Zweiphasensystems nur zu einem geringen Teil zu 187c verseift. Überdies kann 187c in wäßriger Lösung nicht zum gespannten Lacton 188c cyclisiert werden.
Dagegen liefert einstündiges Rückflussen des Hydroxynitrils 185c mit einem Äquivalent wasserfreier p-Toluolsulfonsäure 189 in Toluol das Lacton 188c in 60%-iger Ausbeute. Dabei fällt ein Äquivalent p-Toluolsulfonsäureamid 190 aus:



Für diese - bisher nicht beschriebene - wasserfreie Lactonisierung eines Hydroxynitrils kann folgender Mechanismus angenommen werden:



185c wird zunächst säurekatalysiert zum Imidolacton 191 cyclisiert. Dieses addiert an der C=N-Doppelbindung p-Toluolsulfonsäure 189 zur Zwischenverbindung 192. Aus 192 wird über einen viergliedrigen Übergangszustand 193 p-Toluolsulfonsäureamid 190 eliminiert, wobei das Lacton 188c entsteht. Dieser letzte Schritt ist irreversibel, da p-Toluolsulfonsäureamid in Toluol unlöslich ist und als farbloser Niederschlag ausfällt.

Der Vergleich des ^{1}H-NMR-Spektrums von 188c mit Literaturdaten [98] zeigt, daß es sich - wie erwartet - um das trans-Lacton handelt (Abb.38).
Im IR-Spektrum liegt die Carbonylbande bei 1780 cm^{-1}, einem für 5-Ring-Lactone typischen Wert.

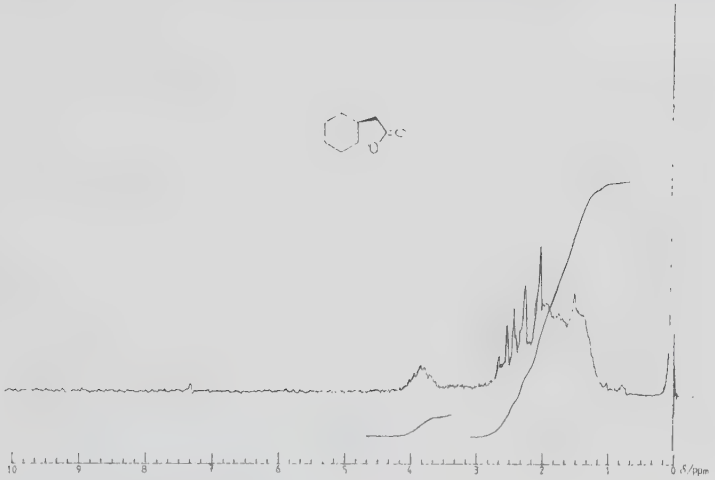


Abb.38): ^{1}H-NMR-Spektrum von 188c

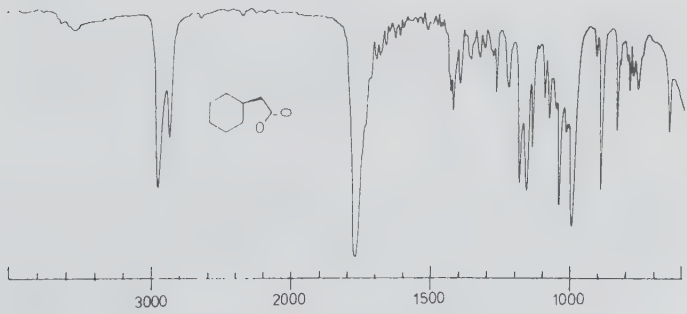
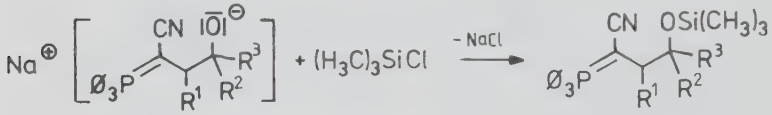


Abb.39): IR-Spektrum von 188c

2.2.5.3. Silylierung des Primärprodukts - Synthese von α-Methyleno-γ-butyrolactonen

2.2.5.3.1. 1-Cyano-3-(trimethylsilyloxy)-alkylidentriphenylphosphorane

Die Umsetzung des Primärprodukts 183 mit Trimethylchlorsilan 152 führt zu 1-Cyano-3-(trimethylsilyloxy)-alkylidentriphenylphosphoranen 194:

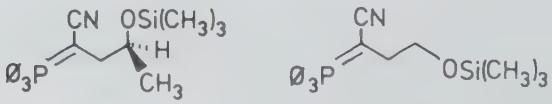


183 152 194

Nach Abtrennen vom ausgefallenen Natriumchlorid und Abziehen des Lösungsmittels erhält man sie nahezu quantitativ in Form zäher Öle. Da deren Kristallisation mit z.T. erheblichen Ausbeuteeinbußen verbunden ist (vgl. Tabelle 12), verwendet man für weitere Umsetzungen die Rohprodukte, welche ohnehin sehr sauber anfallen (^{1}H-NMR).

Im Gegensatz zu den 1-Cyano-2-(trimethylsilyloxy)-alkylidentriphenylphosphoranen 175, die als Vorstufen der Alkenylcyanoylide 177 postuliert wurden (vgl. S.73), sind die Phosphorane 194 stabil und zeigen keinerlei Tendenz zur Abspaltung von Trimethylsilanol 176.

Das optisch aktive Ylid 194d wird ausgehend von (S)-Methyloxiran synthetisiert. 194e, den Grundkörper dieser Verbindungsklasse, erhält man durch Reaktion von 142 mit Ethylenoxid bei -20 °C in Toluol und anschließende Silylierung:



194d 194e

Tabelle 12): Phosphorane $\emptyset_3P{=}C(CN)\text{-}CHR^1\text{-}\overset{OSiMe_3}{\overset{|}{C}}R^2R^3$ 194 aus 142, Epoxiden 182 und Trimethylchlorsilan 152

194	R^1	R^2	R^3	Ausb.[a] [%]	Smp. [°C]	IR (KBr) ν(C≡N) [cm^{-1}]	^{31}P-NMR[b] δ [ppm]
a	H	H	C_2H_5	95 (54)	82-84	2130	26.06
b	H	H	C_6H_5	90 (65)	128-130	2135	26.33
c	$-(CH_2)_4-$		H	88 (53)	122-125	2110	25.24
d[c]	H	H	CH_3	93 (57)	87-88	2125	26.10
e	H	H	H	95 (81)	110-112	2120	26.62

[a]: angegeben sind die Rohausbeuten und (in Klammern) die Ausbeuten nach Umkristallisieren. [b]: $CDCl_3$, H_3PO_4 ext. Stand. [c]: (3S)-Enantiomer: $[\alpha]_D^{25}$ = -7.7°(c = 2.48, CH_2Cl_2).

Spektroskopische Eigenschaften:

Charakteristisch für die IR-Spektren der Ylide 194 sind außer der Nitrilabsorption zwischen 2110 und 2135 cm^{-1} zwei intensive Banden bei 1250 und 840 cm^{-1}. Erstere wird durch die symmetrische Deformationsschwingung der silylgebundenen Methylgruppen hervorgerufen, letztere durch die Si-C-Valenzschwingung (vgl. Abb.40).
In den ^{1}H-NMR-Spektren (vgl. Abb.41) liegt das Signal der Trimethylsilylgruppe genau bei 0 ppm, obwohl die Bindung an ein Sauerstoffatom eine Tieffeldverschiebung um 0.1 - 0.2 ppm erwarten ließe.
Die chemischen Verschiebungen der ^{31}Phosphor-Kernresonanzen (siehe Tabelle 12) entsprechen denen anderer 1-Cyano-alkylidentriphenylphosphorane 151.
Alle Massenspektren enthalten neben dem Molekülion-Peak das Ion m/e = M^+ - 15 (Abspaltung eines Methylradikals). Intensivster Peak ist jeweils (außer bei 194c) das Fragment m/e = 314, das bei folgendem Zerfall entsteht:

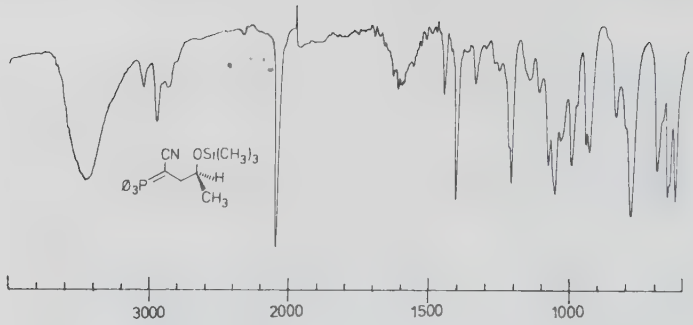


Abb.40): IR-Spektrum von 194d

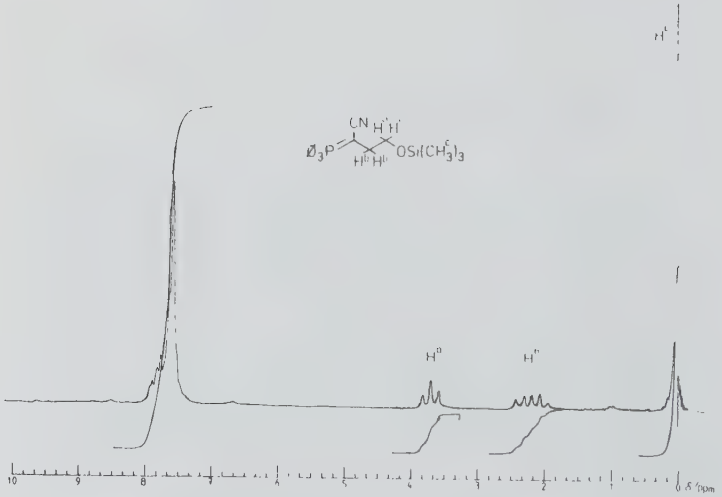
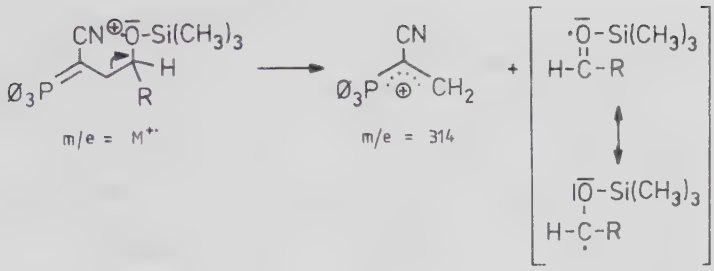
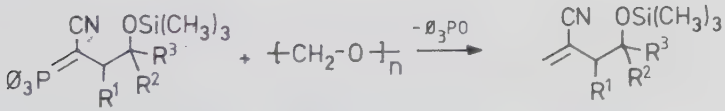


Abb.41): ^{1}H-NMR-Spektrum von 194e



2.2.5.3.2. 2-[2'-(Trimethylsilyloxy)alkyl]-acrylnitrile

Durch Wittigreaktion der Ylide 194 mit Paraformaldehyd 105 erhält man die substituierten Acrylnitrile 195. Sie sind unmittelbare Vorstufen von α-Methyleno-γ-butyrolactonen 198 (siehe folgender Abschnitt 2.2.5.3.3.):



194 105 195

Tabelle 13) zeigt, daß die Reaktion mit brauchbaren bis guten Ausbeuten verläuft.

Spektroskopische Eigenschaften

In den Infrarotspektren (vgl. Abb.42) absorbieren die C≡N-Dreifach- und die C=C-Doppelbindung nur schwach. Stärkste Banden sind die der Trimethylsilylgruppe bei 1250 und 840 cm^{-1} (vgl. 2.2.5.3.1.) sowie mehrere intensive Absorptionen zwischen 940 und 1140 cm^{-1}, die von C-O-Si-Valenzschwingungen hervorgerufen werden.
Die chemische Verschiebung der Trimethylsilylgruppen in den ^{1}H-NMR-spektren (vgl. Abb.43) beträgt ca. +0.15 ppm.- Da die olefinischen

Tabelle 13): Acrylnitrile $H_2C{=}C(CN)\text{-}CHR^1\text{-}C(OSiMe_3)R^2R^3$ 195 aus Yliden 194 und p-Formaldehyd 105

195	R^1	R^2	R^3	Ausb.[a] [%]	Sdp.[b] [°C/Torr]
a	H	H	C_2H_5	72	39-43/0.2
b	H	H	C_6H_5	79	76-81/0.05
c	$-(CH_2)_4-$		H	65	77-81/0.2
d[c]	H	H	CH_3	67	79-84/14
e	H	H	H	84	74-78/13

[a]: bezogen auf die rohen Ylide 194. [b]: Kugelrohrdest., Luftbadtemp. [c]: S-Enantiomer: $[\alpha]_D^{20} = +18.8°$ (c = 3.4, CH_2Cl_2).

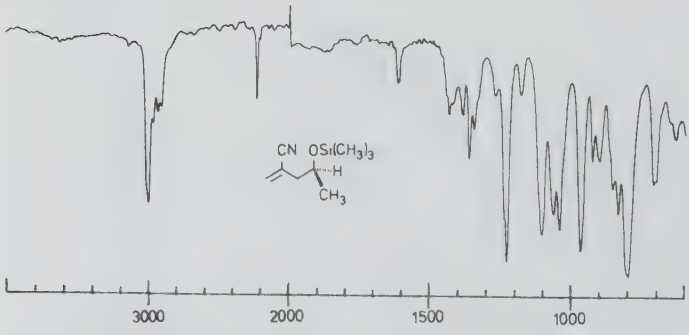


Abb.42): IR-Spektrum von 195d

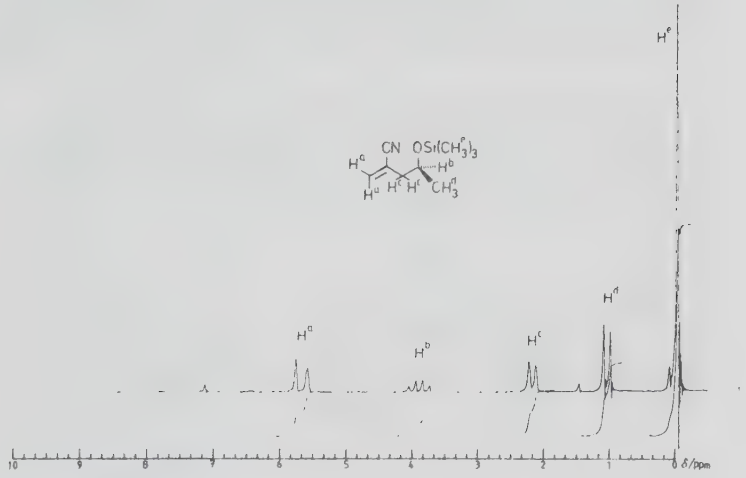


Abb.43): ^{1}H-NMR-Spektrum von 195d

Protonen nicht miteinander koppeln, erscheinen sie als Singuletts bei 5.75 bzw. 5.90 ppm.
Die Molekülion-Peaks der Massenspektren sind nur von geringer Intensität. Stärkstes Ion ist jeweils das mit m/e = M^{+}- 15, das durch Abspaltung eines Methylradikals aus dem Molekülion entsteht.

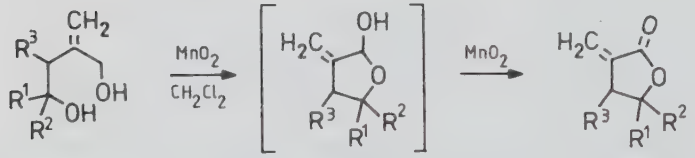
2.2.5.3.3. α-Methyleno-γ-butyrolactone

Man schätzt, daß ca. 10% aller strukturell aufgeklärten Naturstoffe den α-Methyleno-γ-butyrolacton-Ring als Strukturelement enthalten [99].

Vor allem Sesquiterpenlactone dieses Typs zeigen cytotoxische, antitumorale oder bakterizide Eigenschaften.
Dementsprechend groß ist die Zahl der präparativen Methoden, die

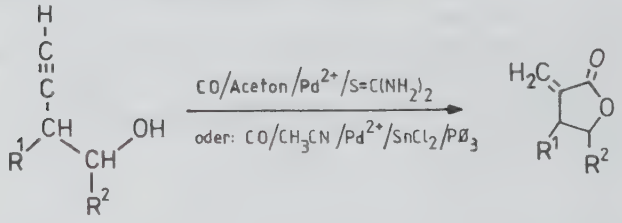
entwickelt wurden um diese Substanzklasse möglichst variabel zu synthetisieren. Nur zwei der allgemeiner anwendbaren Verfahren seien an dieser Stelle erwähnt (weitere vgl. die Übersichtsartikel Lit.[99) 100)]):

1) Die Oxidation der 1,4-Diole 196 mit aktiviertem Braunstein führt über eine cyclische Halbacetal-Stufe 197 zu den Lactonen 198. Für die Gewinnung der erforderlichen Diole gibt es zwei mehrstufige Reaktionsfolgen [101) 102)]:



196 197 198

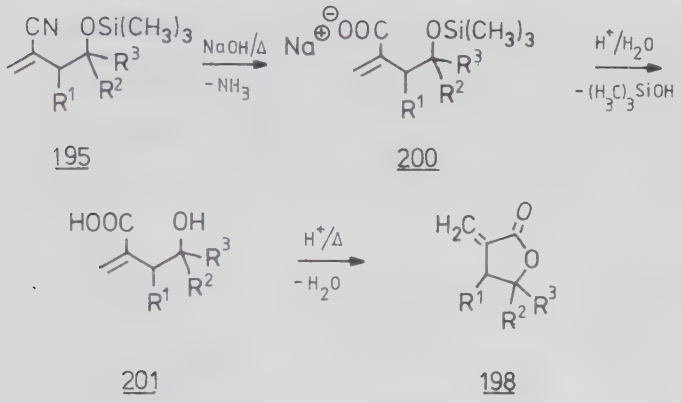
2) Die palladium-(II)-katalysierte Cyclisierung von 2-Ethinylalkoholen 199 mit Kohlenmonoxid ist ebenfalls ein variabler Weg zu den Lactonen 198 [103) 104) 105)]:



199 198

Ohne kostspielige Katalysatoren oder zahlreiche Reaktionsstufen kommt dagegen die hier vorgestellte Methode aus:
Die alkalische Verseifung der Acrylnitrile 195 mit verdünnter Natronlauge ergibt die Carboxylate 200. Ansäuern und Erwärmen der wäßrigen

Lösungen führt dann unter Abspaltung der Trimethylsilylgruppe über die Hydroxysäuren 201 zu den Methylenolactonen 198 (Die Hydroxysäure 200b ($R^1 = R^2 = H$, $R^3 = C_6H_5$) ist stabil und isolierbar):



In Tabelle 14) sind Ausbeuten und physikalische Konstanten der dargestellten Methylenolactone zusammengefaßt:

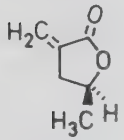
Tabelle 14): Methylenolactone 198 aus Acrylnitrilen 195

198	R^1	R^2	R^3	Ausb. [%]	Sdp.[a] [°C/Torr]	Smp. [°C]
a	H	H	C_2H_5	79	41-45/0.2[b]	-
b	H	H	C_6H_5	66	102-107/0.05	51-52[c]
c	$-(CH_2)_4-$		H	41	65-69/0.05[d]	37-38[e]
d[f]	H	H	CH_3	71	86-90/13[g]	-
e	H	H	H	45	72-76/13[h]	-

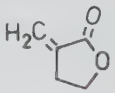
[a]: Kugelrohrdest., Luftbadtemp. [b]: Sdp. Lit.[101) 106)] (keine Angabe). [c]: Smp. Lit.[107)] 52-53.5 °C. [d]: Sdp. Lit.[108)] 70 °C/0.1 Torr. [e]: Smp. Lit.[109)] 38-39 °C. [f]: (S)-Enantiomer: $[\alpha]_D^{25}$ = -36.8° (c = 5.85, CH_2Cl_2); Lit.[110)] (R)-Enantiomer: $[\alpha]_D^{25}$ = +33.8°

(c = 5.82, CH_2Cl_2). [g]: Racemat: Sdp. Lit.[111] 33 °C/0.02 Torr. [h]: Sdp. Lit.[112] 57-60 °C/2 Torr; Lit.[111] 38 °C/0.2 Torr.

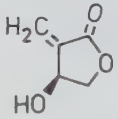
Das Beispiel (S)-(-)-198d zeigt, daß die gesamte Reaktionsfolge (Ringöffning des Epoxids durch 142, Silylierung, Wittigreaktion mit Formaldehyd, alkalische Nitrilverseifung und säurekatalysierte Lactonisierung) unter Erhalt der Konfiguration und ohne Racemisierung verläuft. Der Drehwert entspricht betragsmäßig dem des (R)-(+)-Enantiomers, das von Martin und Stille [110] auf anderem Weg erhalten wurde (vgl. Tabelle 14).



(S)-(-)-198d



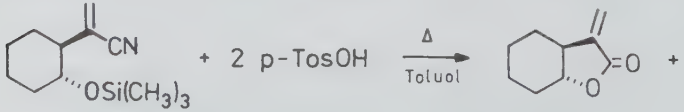
198e



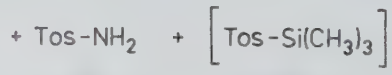
202

1946 berichteten Cavallito und Haskell [112] erstmals über die Isolierung von 198e aus der Pflanzenspezies Erythronium americanum und wiesen seine bakterizide Wirkung nach.
Später entdeckte man 198e zusammen mit 202 (Tulipalin B) in Tulpenzwiebeln, weshalb es auch als Tulipalin A bezeichnet wird [113) 114)]. Beide Lactone besitzen fungizide Eigenschaften und schützen so die Tulpenzwiebel vor Pilzbefall.

198c wird - analog zu 188c - durch Rückflussen von 195c mit zwei Äquivalenten p-Toluolsulfonsäure 189 in Toluol erhalten.

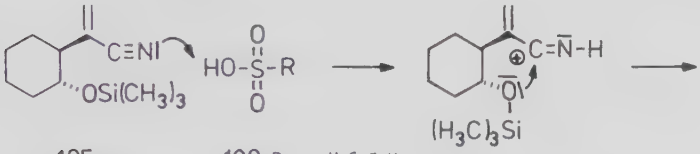


195c 189 198c

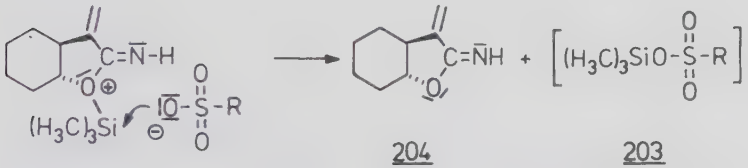


190 203

Im Gegensatz zur Darstellung von 188c erfolgt hier die primäre Bildung des Imidolactons 204 nicht säurekatalysiert, sondern verbraucht ein Äquivalent 189:

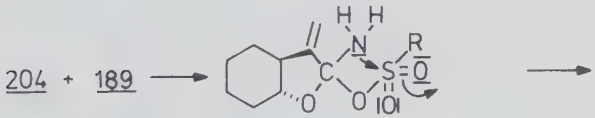


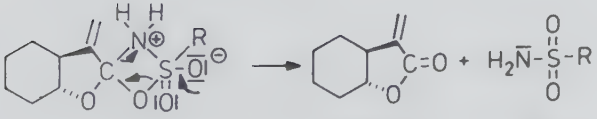
195c 189 R = p-H_3C-C_6H_4



204 203

204 reagiert dann wie 191 (S. 88) mit einem weiteren Mol p-Toluolsulfonsäure: Über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus entsteht das Lacton 198c und p-Toluolsulfonsäureamid 190, das als weißer Niederschlag ausfällt:





198c 190

Die Bildung des Imidolactons 204 kann ^{1}H-NMR- und IR-spektroskopisch nachgewiesen werden, wenn man die Reaktion in siedendem Benzol anstatt Toluol durchführt und nach ca. 1h hydrolytisch aufarbeitet. Das Produkt besteht dann zu 75% aus 204 und erst zu 25% aus dem Lacton 198c (^{1}H-NMR: Abb.44; IR: ν(C=N) 1670, ν(C=O) 1770 cm^{-1}).

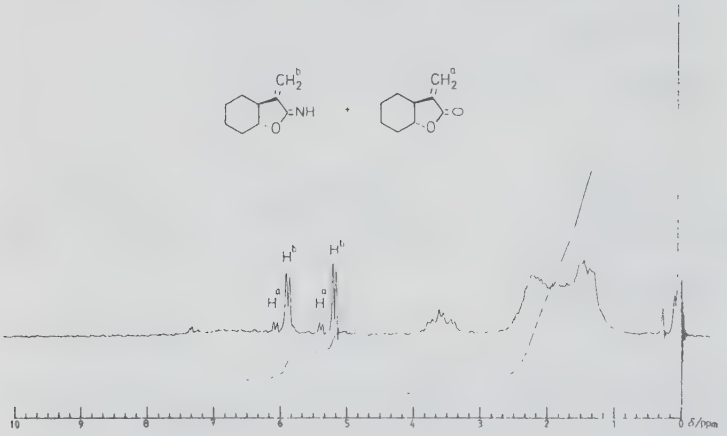
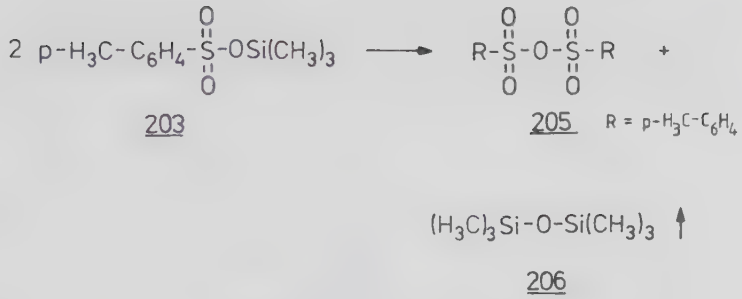


Abb.44): ^{1}H-NMR-Spektrum der Mischung aus Imidolacton 204 und Lacton 198c, die bei einstündigem Rückflussen des Acrylnitrils 195c mit p-Toluolsulfonsäure in Benzol erhalten wird.

Der postulierte p-Toluolsulfonsäure-trimethylsilylester 203 konnte jedoch trotz nichtwäßriger Aufarbeitungsversuche unter Schutzgasatmosphäre nicht isoliert werden: Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte zwar, daß neben dem Lacton 198c eine Komponente mit Tosyl-Rest vorhanden war, enthielt aber mehrere Silylsignale, die auch in Summe von zu geringer Intensität waren, um einem Trimethylsilyläquivalent zu entsprechen. Dies läßt auf Folgereaktionen von 203 schließen, wie z.B. die Bildung von p-Toluolsulfonsäureanhydrid 205 und Bis-(tri-



203 205 R = p-H_3C-C_6H_4

$(H_3C)_3Si$-O-$Si(CH_3)_3$ ↑

206

-methylsilyl)-ether 206, der dann bei der Aufarbeitung mit dem Solvens abdestilliert.

Daß es sich bei 198c um das trans-Lacton handelt, belegen der Schmelzpunkt [109] und der Vergleich seines ^{1}H-NMR-Spektrums (Abb.45) mit Literaturdaten [108].

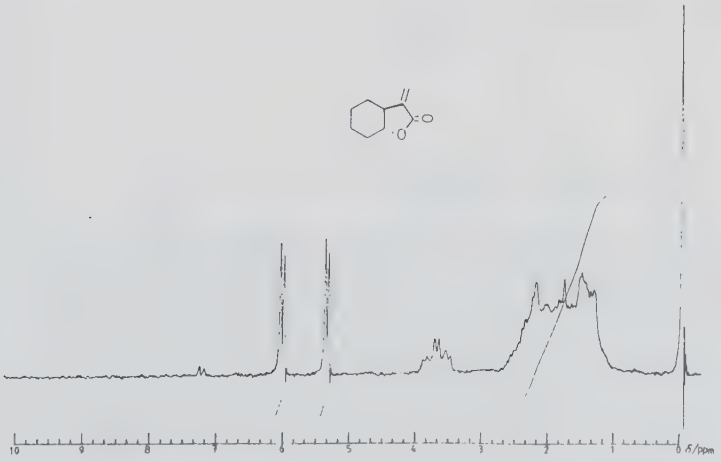


Abb.45): ^{1}H-NMR-Spektrum von 198c

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 198d (Abb.46) zeigt das typische Kopplungsmuster der CH_2-Ringprotonen in γ-substituierten Methylenolactonen:

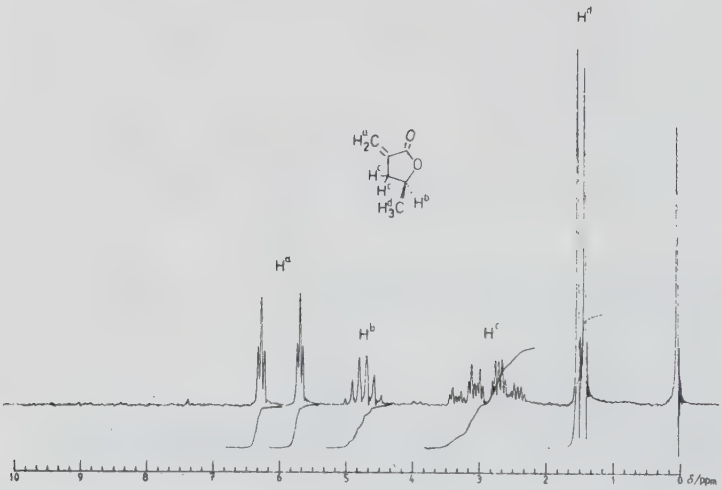


Abb.46): ^{1}H-NMR-Spektrum von 198d

2.2.5.4. Umsetzung mit Epibromhydrin

Bei der Umsetzung des Ylid-Anions 142 mit Epibromhydrin 207 bildet sich das Epoxy-alkyl-cyanoylid 209. 209 kann dabei entweder durch Öffnung des Epoxidrings und anschließender intramolekularer Substitution des Primärprodukts 208 entstehen (Weg A), oder direkt durch Substitution am Halogenkohlenstoffatom (Weg B).
Klarheit über den tatsächlichen Reaktionsverlauf könnte bei Verwendung optisch aktiven Epibromhydrins die Konfigurationsbestimmung des erhaltenen Produkts 209 bringen:

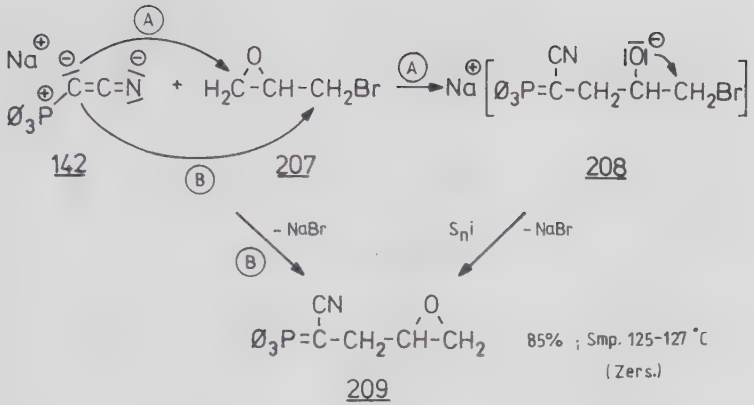


Abb.47) zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum von 209, das die typischen Signale der drei Protonen eines terminalen Epoxids enthält:

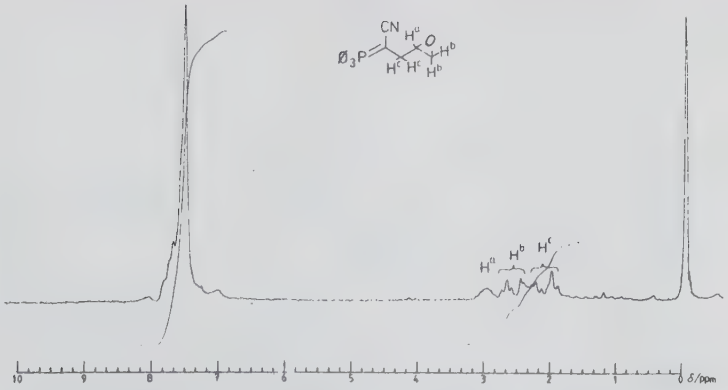
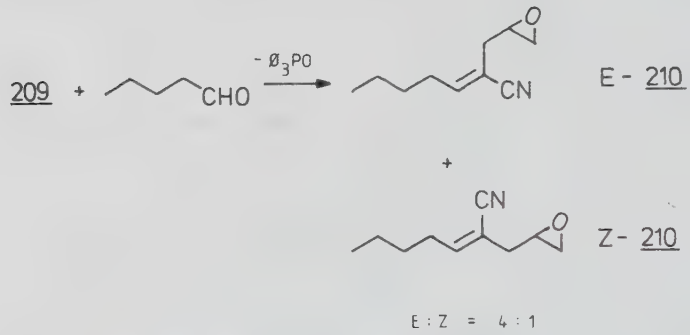


Abb.47): ^{1}H-NMR-Spektrum von 209

Bei der Wittigreaktion des Ylids 209 mit Valeraldehyd entsteht das 2-(2',3'-Epoxypropyl)-2-heptensäurenitril 210 als E,Z-Gemisch im Verhältnis 4:1:



E : Z = 4 : 1

Anhand des 400MHz-^{1}H-NMR-Spektrums (Abb.49) kann der Hauptkomponente die E-Konfiguration zugeordnet werden.
Das IR-Spektrum (Abb.48) weist außer der der C≡N- und der C=C-Bande (2200 und 1630 cm^{-1}) zwei Absorptionen bei 1255 und 840 cm^{-1} auf, die der asymmetrischen bzw. symmetrischen C-O-C-Valenzschwingung entsprechen:

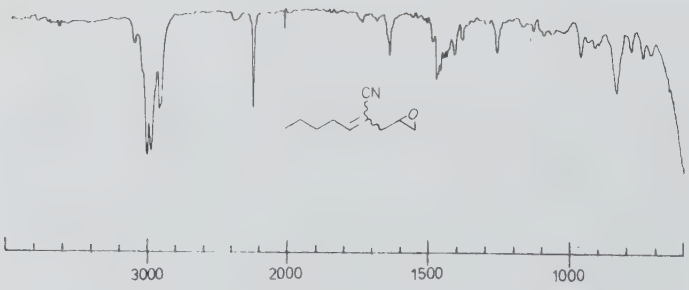


Abb.48): IR-Spektrum von 210

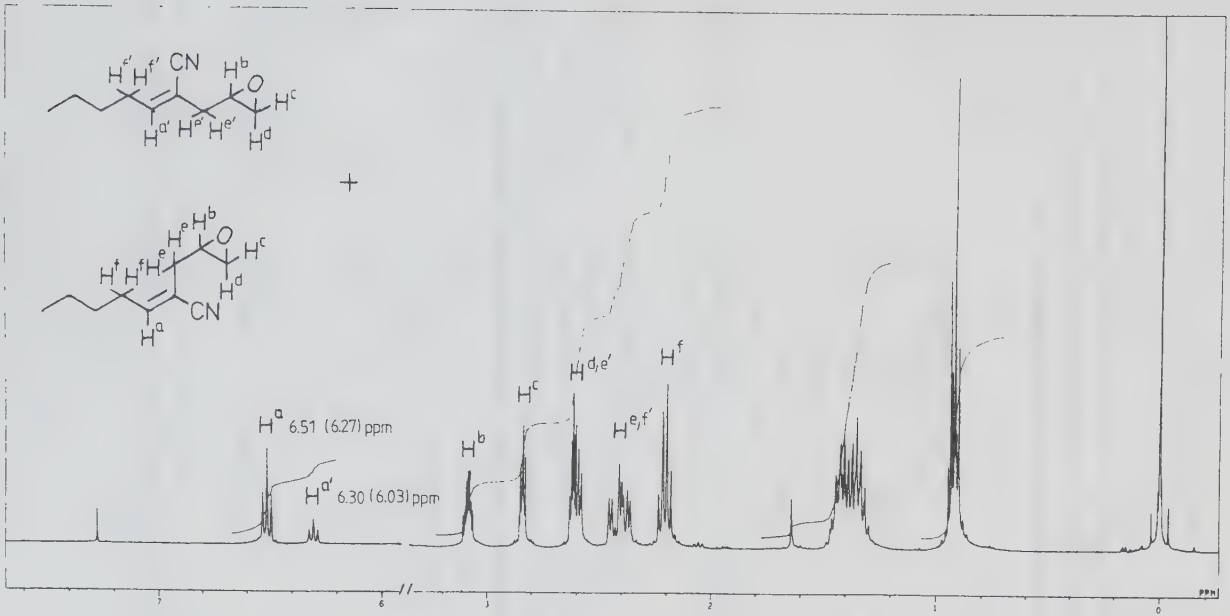
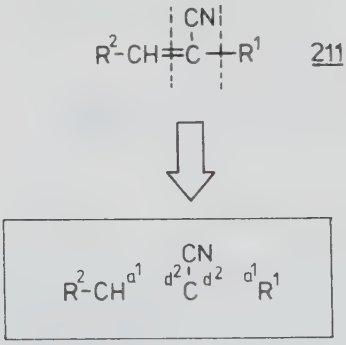


Abb.49): 400MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 210; die in Klammern angegebenen chemischen Verschiebungen sind für E- bzw. Z-210 berechnet.

2.2.6. Zusammenfassende Betrachtung

Durch die Umsetzung des Ylid-Anions 142 mit Elektrophilen und anschließende Wittigreaktion gelingt der Aufbau des Systems 211 in sehr allgemeiner Weise. Die Reaktionsfolge entspricht der Kombination zweier a^1-Synthons mit einem zweifachen d^2-Synthon:



Wie bei der in 2.1. vorgestellten Ketonsynthese erfolgen ausgehend von einem "Zentralteilchen" zwei C-C-Verknüpfungen, wobei die erste vom metallorganischen Typ ist, die zweite eine Wittigreaktion.

3. Experimenteller Teil

3.1. Vorbemerkungen

IR-Spektren : Spektralphotometer Acculab A1, A3 und A8, Fa. Beckmann.

Kernresonanzspektren: Spektrometer JNM-C-60 HL, JNM-PMX 60, JNM-PS 100 und JNM-GX 400 FT, Fa. Jeol.
Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ-Skala und Tetramethylsilan (TMS) als internen (^{1}H-, ^{13}C-NMR) bzw. H_3PO_4 als externen Standard (^{31}P-NMR).

Massenspektren : Massenspektrometer MAT CH-4B (EFO-4B-Quelle, Direkteinlaß, 70 eV), Fa. Varian MAT.

GC-MS-Analysen : Gaschromatographie-Massenspektrometer-Kombination 3200 E mit Datensystem 6000, Fa. Finnigan.

GC-Analysen : Gaschromatograph Sigma 1 (Split 1:100, FID 260 °C, N_2 22 cm/s) mit der Kapillarsäule SE 54 (Länge 50 m , Innendurchmesser 0,25 mm), sowie Gaschromatograph 427, Fa. Packard mit der Säule OV 17, 5 % auf Chromosorb (Länge 2 m, Innendurchmesser 2 mm).

Elementaranalysen : Verbrennungsautomaten C-H-N Mikromonar und C-H-N Rapid, Fa. Heraeus.

Die Schmelzpunkte wurden in einem Heizmikroskop der Fa. Wagner und Munz bestimmt. Sie sind ebenso wie die Siedepunkte unkorrigiert.

3.2. Darstellung von Ketenylidentriphenylphosphoran 34

3.2.1. Carbomethoxymethylen-triphenylphosphoniumbromid [115]

In eine Lösung von 262 g (1.00 mol) Triphenylphosphan in 1500 mL Benzol läßt man unter Rühren 153 g (1.00 mol) Bromessigsäuremethylester, mit Benzol etwa im Verhältnis 1:1 verdünnt, eintropfen. Dabei steigt die Temperatur auf 30-40°C an. Nach 12 h Rühren wird das Phosphoniumsalz abgesaugt, mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet.
Ausbeute: 345 g (0.83 mol) (83%) Smp. 163°C (Smp. Lit. [115] 163°C).

3.2.2. Carbomethoxymethylen-triphenylphosphoran 32 [115]

207.5 g (0.50 mol) Carbomethoxymethylen-triphenylphosphoniumbromid werden in der erforderlichen Menge Wasser gelöst. Nach Filtrieren der Lösung von etwaigen Rückständen wird sie mit 1500 mL Benzol überschichtet. In das stark turbinierte Zweiphasensystem tropft man bis zur schwach alkalischen Reaktion verdünnte Natronlauge und trennt dann die organische Phase ab. Diese wird über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend stark eingeengt. Das ausgefallene Phosphoran wird abgesaugt und aus Essigester unter Zusatz von Petrolether umkristallisiert.
Ausbeute: 140 g (0.42 mol) (84%), Smp. 163°C (Smp. Lit. [115] 163°C).

3.2.3. Ketenylidentriphenylphosphoran 34 [25]

Die Darstellung von 34 erfolgt unter Stickstoffschutz. 167 g (0.50 mol) Carbomethoxymethylentriphenylphosphoran 32 und 33 g (0.50 mol) einer 50-prozentigen Suspension von Natriumamid in Toluol werden in 1 L absolutem Toluol bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung am Rückfluß erhitzt (ca. 6-7 d; 2 d bei 0.1-fachem An-

-satz). Dann filtriert man über eine mit basischem Aluminiumoxid überschichtete Fritte noch heiß vom ausgefallenen Natriummethanolat ab, engt das Filtrat auf ca. 200 mL ein und überläßt es bei -20°C der Kristallisation.
Ausbeute: 130 g (0.43 mol) (86%), Smp. 171°C (Smp. Lit. [25] 171°C; Lit.[22] 172-172.5°C; Lit. [24] 171-172°C).

3.3. ω-Bromalkan-1-ole [38]

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In die Extraktionsbirne eines Extraktors nach Kutscher und Steudel gibt man 0.60 mol Alkandiol und 230 g (1.40 mol) 48-prozentige Bromwasserstoffsäure. Die Mischung wird mit Ligroin (Sdp. 100-120°C) 24 h lang kontinuierlich bei 95-100°C extrahiert und die Ligroinlösung anschließend über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels destilliert man den Rückstand über eine Vigreux-Kolonne. Das Produkt enthält geringe Mengen an α,ω-Dibromalkan, das nach der folgenden Stufe, der Darstellung des entsprechenden Tetrahydropyranylethers, destillativ abgetrennt werden kann.

3.3.1. 6-Bromhexan-1-ol 88 [44]

70.9 g (0.60 mol) 1,6-Hexandiol ergeben 77.1 g (0.43 mol) (71%) 6-Bromhexan-1-ol 88. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 80-81°C/1 Torr (Sdp. Lit. [44] 105-106°C/5 Torr).

3.3.2. 9-Bromnonan-1-ol 83a [116]

Aus 96.2 g (0.60 mol) 1,9-Nonandiol 82a erhält man 87.0 g (0.39 mol) (65%) 9-Bromnonan-1-ol 83a. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 114°C/0.1 Torr (Sdp. Lit. [116] 97-100°C/0.06 Torr).

3.3.3. 10-Bromdecan-1-ol 83b [38]

104.5 g (0.60 mol) 1,10-Decandiol 82a ergeben 82.3 g (0.35 mol) (58%) 10-Bromdecan-1-ol 83b. Sdp. 125°C/0.1 Torr (Sdp. Lit. [38] 97-110°C/0.06 Torr).

3.4. ω-(Tetrahydro-2'-pyranyloxy)-alkylhalogenide [39]

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Unter Eiskühlung werden 0.40 mol ω-Halogen-alkan-1-ol sowie 0.1 g p-Toluolsulfonsäure zu 42.0 g (0.50 mol) 2,3-Dihydro-4H-pyran gegeben und anschließend 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 100 mL Ether, wäscht mit Kaliumcarbonatlösung und trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand einer (Kugelrohr-) Destillation unterworfen, wobei man ca. 0.5 g feste Pottasche zusetzt.

3.4.1. 4-(Tetrahydro-2'-pyranyloxy)butylchlorid [117]

43.4 g (0.40 mol) 4-Chlor-butan-1-ol (Fluka AG) ergeben 48.5 g (0.25 mol) (63%) 4-(Tetrahydro-2'-pyranyloxy)butylchlorid. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 55-60°C/0.5 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemperatur), (Sdp. Lit. [117] 114-116°C/14 Torr).

3.4.2. 9-(Tetrahydro-2'-pyranyloxy)nonylbromid 84a [116]

89.2 g (0.40 mol) 9-Bromnonan-1-ol 83a ergeben 73.7 g (0.24 mol) (60%) 84a. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 135-140°C/0.1 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemperatur), (Sdp. Lit. [116] 130-133°C/0.07 Torr).

3.4.3. 10-(Tetrahydro-2'-pyranyloxy)-decylbromid 84b [118]

94.9 g (0.40 mol) 10-Bromdecan-1-ol 83b ergeben 70.7 g (0.22 mol) (55%) 84b. Farblose, viskose Flüssigkeit. Sdp. 115-120°C/0.01 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemperatur), (Sdp. Lit [118] 139-141°C/0.1 Torr).

3.5. ω-Halogenalkanale [45]

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Suspension von 66.0 g (307 mmol) Pyridiniumchlorochromat und 5.0 g wasserfreiem Natriumacetat in 300 mL absolutem Methylenchlorid werden unter Stickstoffschutz und kräftigem Rühren (KPG !) 200 mmol ω-Halogenalkan-1-ol, gelöst in 100 mL Methylenchlorid, auf einmal zugegeben. Die Reaktionsmischung erwärmt sich dabei u.U. sehr stark (Rückflußkühler) und verfärbt sich augenblicklich nach schwarz.
Nach 1.5 h bei Raumtemperatur gibt man den gesamten Ansatz in 2 L absoluten Diethylether. Die zurückbleibende zähe schwarze Masse wird dreimal mit je 100 mL Ether digeriert und die vereinigten organischen Lösungen über eine Kieselgelsäule filtriert. Das Eluat wird am Rotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand durch Vakuumdestillation gereinigt.

3.5.1. 4-Chlorbutanal 97 [119]

21.7 g (200 mmol) 4-Chlorbutan-1-ol (Fluka AG) ergeben 11.1 g (104 mmol) (52%) 4-Chlorbutanal 97. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 55-60°C/14 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemperatur), (Sdp. Lit. [119] 69-70°C/35 Torr).- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ= 2.10 (quint., J = 6Hz, 2H, $-CH_2-$), 2.70 (t, J= 6Hz, 2H, $-CH_2-CHO$), 3.65 (t, J= 6Hz, 2H, $-CH_2-Cl$), 9.93 (s, 1H, -CHO) ppm.-

3.5.2. 6-Bromhexanal 89 [120]

Abweichend von der allgemeinen Vorschrift wurde nicht durch Vakuumdestillation gereinigt, sondern das Rohprodukt unmittelbar mit Ethylenglykol zum 2-(5-Brompentyl)-1,3-dioxalan 90 acetalisiert.
36.2 g (200 mmol) 6-Bromhexan-1-ol 88 ergeben 25.4 g (142 mmol)(71%) rohen 6-Bromhexanal 89. Gelbliche Flüssigkeit. (Sdp. Lit. [120] 102°C/15 Torr).- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.15-2.10 (m, 6H, $-(CH_2)_3-$), 2.45 (t, J= 6Hz, 2H, $-CH_2-CHO$), 3.42 (t, J= 7Hz, 2H, $-CH_2-Br$), 9.8 (t, J= 1Hz, 1H, -CHO) ppm.-

3.6. Darstellung von Acylyliden durch Grignardierung von Ketenylidentriphenylphosphoran

Allgemeine Arbeitsvorschriften:

Varianten A: Aus 0.97 g (40 mmol) Magnesiumspänen und 40 mmol Alkylhalogenid stellt man unter Stickstoffschutz eine Grignardlösung in wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) her und verdünnt diese auf 150 mL. Zu der siedenden Lösung tropft man innerhalb von 10 h 9.06 g (30 mmol) Ketenylidentriphenylphosphoran 34, gelöst in 150 mL THF und erhitzt anschließend noch weitere 2 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 60 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen,

die wäßrige Phase abgetrennt und das Solvens abgezogen. Den Rückstand verteilt man zwischen je 150 mL Dichlormethan und Wasser, extrahiert die wäßrige Phase mit Dichlormethan und wäscht die vereinigten organischen Extrakte mit wenig Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand entweder aus Essigester unter Etherzusatz umkristallisiert (Variante A1) oder an Kieselgel 60 chromatographiert (Säulenhöhe 20 cm, Durchmesser 4 cm; Hexan/Ether (3:1) eluiert zunächst Kohlenstoff-Verunreinigungen, Ether/Dichlormethan (1:1) eluiert das Produkt) (Variante A2).

Varianten B: Man verfährt wie unter A, setzt jedoch der Grignardlösung vor dem Zutropfen von Ketenylidentriphenylphosphoran 34 4.65 g (40 mmol) Tetramethylethylendiamin (TMEDA) zu und verwendet für die Hydrolyse 40 mL (80 mmol) 2N-Salzsäure. Das ölige Rohprodukt wird mit ca. 200 mL Ether digeriert, bis eine Suspension entsteht. Den Niederschlag (Methyltriphenylphosphoniumchlorid aus nicht umgesetztem Ketenylidentriphenylphosphoran 34) filtriert man ab und dampft das Filtrat ein. Der Rückstand kristallisiert dann entweder beim Verreiben mit Hexan (Variante B1) oder er wird säulenchromatographisch gereinigt wie unter A2 (Variante B2).

3.6.1. Propanoylmethylentriphenylphosphoran 68a [30]

Nach Variante A1 ergeben 4.36 g (40 mmol) Ethylbromid und 9.06 g (30 mmol) Ketenylidentriphenylphosphoran 34 9.31 g (28 mmol) (94%) 68a. Gelbe Kristalle. Smp. 222°C (Smp. Lit. [30] 221-222°C).- IR (KBr): 1530 (ν(C=O)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ= 1.2 (t, J = 8Hz, 3H, $-CH_3$), 2.4 (q,J = 8Hz, 2H, $-CH_2$-(CO)-), 3.7 (breit, 1H, P = CH-(CO)-), 7.3 - 8.0 (m, 15H, Aromaten -H) ppm.- ^{31}P-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ= 14.89 ppm.- MS (70eV): m/e = 332 (M^+), 303 ($M^+ - C_2H_5$).-

$C_{22}H_{21}OP$ (332.4)	Ber.	C 79.50	H 6.37
	Gef.	C 78.86	H 6.21

3.6.2. Pentanoylmethylentriphenylphosphoran 68b

Nach Variante B1 erhält man aus 5.48 g (40 mmol) n-Butylbromid und 9.06 g (30 mmol) Ketenylidentriphenylphosphoran 34 9.37 g (26 mmol) (85%) 68b. Blaßgelbe Kristalle. Smp. 77-79 °C.- IR (KBr): 1530 (ν(C=O)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ= 0.9 (t, J= 7Hz, 3H, -CH_3), 1.1-1.9 (m, 4H, -(CH_2)$_2$-), 2.3 (t, J= 7Hz, 2H, -CH_2-(CO)-), 3.6 (breit, 1H, P=CH-(CO)-), 7.2-7.9 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 14.70 ppm.- MS (70 eV): m/e = 360 (M^+), 345 (M^+- CH_3), 331 (M^+- C_2H_5), 318 (M^+- C_3H_6), 317 (M^+- C_3H_7), 303 (M^+- C_4H_9).-

$C_{24}H_{25}OP$ (360.4)	Ber.	C 79.98	H 6.99
	Gef.	C 79.60	H 6.84

3.6.3. 2-Methyl-pentanoylmethylentriphenylphosphoran 68c

Gemäß Variante B1 erhält man aus 6.04 g (40 mmol) 2-Pentylbromid und 9.06 g (30 mmol) Ketenylidentriphenylphosphoran 34 8.61 g (23 mmol) (77%) 68c. Farblose Kristalle. Smp. 90-93 °C.- IR (KBr): 1530 (ν(C=O)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.9 (t, J= 6Hz, 3H, -CH_2-CH_3), 1.15 (d, J= 7Hz, 3H, -CH-CH_3), 1.20-1.90 (m, 4H, -(CH_2)$_2$), 2.1-2.7 (m, 1H, -CH-(CO)-), 3.7 (d, $^{2}J_{P-H}$ = 27Hz, 1H, P=CH-(CO)-), 7.2-8.0 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 15.21 ppm.- MS (70 eV): m/e = 374 (M^+), 359 (M^+- CH_3), 345 (M^+- C_3H_6), 303 (M^+- C_5H_{11}).-

$C_{25}H_{27}OP$ (374.5)	Ber.	C 80.19	H 7.27
	Gef.	C 79.82	H 7.07

3.6.4. 2-Methyl-2.-propenoylmethylentriphenylphosphoran 68d

Abweichend von der allgemeinen Vorschrift (Variante A1) wird bei 40 °C zugetropft und anschließend 2h bei 40 °C nachgerührt. 4.48 g (40 mmol) 2-Brompropen und 9.06 g (30 mmol) Ketenylidentriphenylphosphoran 34 ergeben 8.95 g (26 mmol) (86%) 68d. Ockergelbe Kristalle. Smp. 148 °C.- IR (KBr): 1500 (ν(C=O)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 2.0 (s, 3H, -CH_3), 3.9 (breit, 1H, P=CH-(CO)-), 5.1 (d, J= 2Hz, 1H, Olefin-H), 5.8 (d, J= 2Hz, 1H, Olefin-H), 7.3-8.0 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 16.15 ppm.- MS (70 eV): m/e = 344 (M^+), 303 (M^+- C_3H_5).-

$C_{23}H_{21}OP$ (344.4)	Ber.	C	80.31	H	6.15
	Gef.	C	79.83	H	6.20

3.6.5. Benzoylmethylentriphenylphosphoran 68e [15]

Nach Variante A2 erhält man aus 6.28 g (40 mmol) Brombenzol und 9.06 g (30 mmol) Ketenylidentriphenylphosphoran 34 7.61 g (20 mmol) (65%) 68e. Blaßgelbe Kristalle. Smp. 178 °C (Smp. Lit.[15] 178 °C).- IR (KBr): 1515 (ν(C=O)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 7.2-8.2 (m, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 16.57 ppm.- MS (70 eV): m/e = 380 (M^+), 379 (M^+- H), 351 (M^+- CHO), 303 (M^+- C_6H_5).-

$C_{26}H_{21}OP$ (380.4)	Ber.	C	82.09	H	5.56
	Gef.	C	81.77	H	5.52

3.7. E-α,β-ungesättigte Ketone 69 durch Carbonylolefinierung von Acylyliden

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 10.0 mmol Acylylid 68 und 10.0 mmol Aldehyd 80 werden unter Stickstoffschutz in 50 mL Benzol 12h am Rückfluß erhitzt. Dann zieht man das Solvens ab, kocht den Rückstand dreimal mit je 50 mL Hexan/Ether (1:1) aus und filtriert die Extrakte über eine Kieselgelsäule (ca. 20 g Kieselgel 60). Das Eluat wird eingedampft und das verbleibende Rohprodukt destillativ gereinigt.

3.7.1. (E)-2.-Octen-4-on 69a [35]

Aus 0.44 g (10.0 mmol) Acetaldehyd 80a und 3.60 g (10.0 mmol) Pentanoylmethylentriphenylphosphoran 68b erhält man 680 mg (5.4 mmol) (54%) 69a. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 68-70 °C/13 Torr (Sdp. Lit. [35] 65.5-66 °C/10 Torr).- IR (100% Film): 3060 (ν(C-H)olefin.), 2970 und 2940 und 2890 (ν(C-H)aliph.), 1680 (ν(C=O)), 1635 (ν(C=C)), 1440 (δ(C-H)), 960 (o.o.p.(E-CH=CH)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR(60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.9 (t, J= 6Hz, 3H, $-CH_3$), 1.1-1.8 (m, 4H, $-(CH_2)_2-$), 1.9 (dxd, J_{BX}= 7Hz, J_{AX}= 1Hz, $3H^X$, $-CH^A=CH^B-CH_3^X$), 2.55 (t, J= 7Hz, 2H, $-CH_2-(CO)-$), ABX_3-System: A-Teilspektrum: δ_A= 6.17 (dxq, J_{AB}= 16Hz, J_{AX}= 1Hz, $1H^A$, $H_3^X-CH^B=CH^A-(CO)-$), B-Teilspektrum: δ_B= 6.88 (dxq, J_{AB}= 16Hz, J_{BX}= 7Hz, $1H^B$, $H_3^X-CH^B=CH^A-(CO)-$) ppm.- MS (70 eV): m/e = 126 (M^+), 101 ($M^+ - CH_3$), 97 ($M^+ - C_2H_5$), 84 ($M^+ - C_3H_6$), 69 ($M^+ - C_4H_9$).-

$C_8H_{14}O$ (126.2)	Ber.	C	76.14	H	11.18
	Gef.	C	75.82	H	11.01

3.7.2. (E)-6.-Undecen-5-on 69b

Aus 0.86 g (10.0 mmol) Valeraldehyd 80b und 3.60 g (10.0 mmol) Pen-

-tanoylmethylentriphenylphosphoran 68b erhält man 1.31 g (7.8 mmol) (78%) 69b. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 80-85 °C/13 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.).- IR (100% Film): 3040 (ν(C-H)olefin.), 2970 und 2940 und 2880 (ν(C-H)aliph.), 1685 (ν(C=O)), 1640 (ν(C=C)), 1470 (δ(C-H)), 980 (o.o.p.(E-CH=CH)).- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.90 (t, J= 6Hz, 6H, 2 $-CH_3$), 1.10-1.95 (m, 8H, 2H, 2 $-(CH_2)_2-$), 2.00-2.40 (m, $2H^X$, $-CH_2^X-CH=CH-$), 2.57 (t, J= 7Hz, 2H, $-CH_2-(CO)-$), ABX_2-System: A-Teilspektrum: δ_A= 6.12 (d, J_{AB}= 16Hz, $1H^A$, $-CH^B=CH^A-(CO)-$), B-Teilspektrum: δ_B= 6.85 (dxt, J_{AB}= 16Hz, J_{BX}= 7Hz, $1H^B$, $-CH_2^X-CH^B=CH^A-(CO)-$) ppm.- MS (70 eV): m/e = 168 (M^+), 139 ($M^+ - C_2H_5$), 126 ($M^+ - C_3H_6$), 111 ($M^+ - C_4H_9$).-

$C_{11}H_{20}O$ (168.3)	Ber.	C	78.51	H	11.98
	Gef.	C	78.21	H	11.73

3.7.3. 4-Methyl-1-phenyl-(E)-1.-hepten-3-on 69c

1.06 g (10.0 mmol) Benzaldehyd 80c und 3.74 g (10.0 mmol) 2-Methyl--pentanoylmethylentriphenylphosphoran 68c ergeben 1.62 g (8.0 mmol) (80%) 69c. Farbloses Öl. Sdp. 99-101 °C/0.13 Torr.- IR (100% Film): 3080 und 3040 (ν(C-H)arom., olefin.), 2970 und 2940 und 2880 (ν(C-H) aliph.), 1685 (ν(C=O)), 1660 (ν(C=C)), 1610 (ν(C=C)arom.), 1450 (δ (C-H)), 980 (o.o.p.(E-CH=CH)), 765 und 710 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.90 (t, J= 6Hz, 3H, $-CH_2-CH_3$), 1.15 (d, J= 7Hz, 3H, $-\underset{|}{CH}-CH_3$), 1.30-2.0 (m, 4H, $-(CH_2)_2-$), 2.55-3.18 (m, 1H, $-\underset{|}{CH}-(CO)-$), 7.25-7.70 (m, 5H, Aromaten-H), AB-System: A-Teilspektrum: δ_A= 6.84 (d, J_{AB}= 16Hz, $1H^A$, $C_6H_5-CH^B=CH^A-(CO)-$), B-Teilspektrum: δ_B = 7.62 (d, J_{AB}= 16Hz, $1H^B$, $C_6H_5-CH^B=CH^A-(CO)-$) ppm.- MS (70 eV): m/e = 202 (M^+), 160 ($M^+ - C_3H_6$), 131 ($M^+ - C_5H_{11}$), 103 (131 - CO), 77 ($C_6H_5^+$).-

$C_{14}H_{18}O$ (202.3)	Ber.	C	83.12	H	8.97
	Gef.	C	82.85	H	8.91

3.7.4. 2-Methyl-1.,(E)-4.-dodecadien-3-on 69d

In Abweichung von der allgemeinen Vorschrift wird die Reaktion in siedendem Dichlormethan durchgeführt. 1.28 g (10.0 mmol) Octanal 80d und 3.44 g (10.0 mmol) 2-Methyl-2.-propenoylmethylentriphenylphosphoran 68d ergeben 700 mg (3.6 mmol) (36%) 69d. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 69-71 °C/0.01 Torr.- IR (100% Film): 3120 und 3040 (ν(C-H)olefin.), 2970 und 2940 und 2870 (ν(C-H)aliph.), 1675 (ν(C=O)), 1625 (ν(C=C)), 1460 (δ(C-H)), 970 (o.o.p.(E-CH=CH), 925 (o.o.p.($C=CH_2$)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.87 (t, J= 6Hz, 3H, $-CH_2-CH_3$), 1.05-1.75 (m, 10H, $-(CH_2)_5-$), 1.95 (s, 3H, $H_2C=C(CH_3)-(CO)-$), 2.05-2.50 (m, 2H^X, $-CH_2^X-CH=CH-(CO)-$), 5.78 (s, 1H) und 5.93 (s, 1H, $H_2C=C(CH_3)-$), ABX_2-System: A-Teilspektrum: δ_A= 6.63 (d, J_{AB}= 16Hz, 1H^A, $-CH^B=CH^A-(CO)-$), B-Teilspektrum: δ_B= 6.93 (dxt, J_{AB}=16Hz, J_{BX}= 6Hz, 1H^B, $-CH_2^X-CH^B=CH^A-(CO)-$) ppm.- MS (70 eV): m/e = 194 (M^+), 179 (M^+- CH_3), 165 (M^+- C_2H_5), 153 (M^+- C_3H_5), 151 (M^+- C_3H_7), 137 (M^+- C_4H_9), 123 (M^+- C_5H_{11}), 109 (M^+- C_6H_{13}), 95 (M^+- C_7H_{15}), 69 (95 - C_2H_2).-

$C_{13}H_{22}O$ (194.3)	Ber.	C	80.35	H	11.41
	Gef.	C	80.12	H	11.38

3.7.5. 1-Phenyl-(E)-2.,(E)-4.-octadien-1-on 69e

Aus 0.98 g (10.0 mmol) (E)-2.-Hexenal 80e und 3.80 g (10.0 mmol) Benzoylmethylentriphenylphosphoran 68e erhält man 960 mg (4.8 mmol) (48%) 69e. Farbloses Öl. Sdp. 124-126 °C/0.3 Torr.- IR (100% Film): 3040 und 3010 (ν(C-H)arom., olefin.), 2940 und 2920 und 2860 (ν(C-H)aliph.), 1650 (ν(C=O)), 1620 (ν(C=C)), 1580 (ν(C=C)arom.), 1010, 990 (o.o.p.(E-CH=CH), 680 (o.o.p.(Aromaten-H) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.93 (t, J= 7Hz, 3H, $-CH_3$), 1.47 (sext., J= 7Hz, 2H, $-CH_2-$), 2.0-2.45 (m, 2H, $-CH_2-CH=CH-$), 6.12-6.43 (m, 2H, Olefin-H), 6.60-7.70 (m, 5H, 2 Olefin-H, 2 meta-, 1 para-Aromaten-H), 7.87-8.17 (m, 2H, 2 ortho-Aromaten-H) ppm.- MS (70 eV): m/e = 200 (M^+), 171 (M^+- C_2H_5), 157 (M^+ -C_3H_7), 105 ($C_6H_5CO^+$), 77 ($C_6H_5^+$).-

$C_{14}H_{16}O$ (200.3) Ber. C 83.96 H 8.05
Gef. C 83.75 H 7.99

3.8. Synthese von 16-Acetoxy-(E)-5.-hexadecen-7-on 87a

3.8.1. 10-(Tetrahydro-2'-pyranyloxy)-decanoylmethylentriphenylphosphoran 85a

12.28 g (40.0 mmol) 9-(Tetrahydro-2'-pyranyloxy)-nonylbromid 84a (siehe Vorschrift 3.4.2.), 0.97 g (40.0 mmol) Magnesiumspäne und 9.06 g (30.0 mmol) Ketenylidentriphenylphosphoran 34 werden gemäß der allgemeinen Vorschrift 3.6. (Variante A2) umgesetzt. Man erhält 9.54 g (18.0 mmol) (60%) 85a. Zähes, rotes Öl.- IR (100% Film): 1530 (ν(C=O)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.10-1.95 (m, 20H, 10 -CH_2-), 2.37 (t, J= 7Hz, 2H, -CH_2-(CO)-), 3.15-4.10 (m, 5H, 2 -CH_2-O, P=CH-(CO)-), 4.60 (breit, s, 1H, -O-CH-O-), 7.2-8.0 (m, 15H, Aromaten-H).-

3.8.2. 16-(Tetrahydro-2'-pyranyloxy)-(E)-5.-hexadecen-7-on 86a

9.10 g (17.2 mmol) 10-(Tetrahydro-2'-pyranyloxy)-decanoylmethylentriphenylphosphoran 85a und 1.48 g (17.2 mmol) Valeraldehyd werden nach der allgemeinen Vorschrift 3.7. umgesetzt, wobei man bei der abschließenden Kugelrohrdestillation eine Spatelspitze fester Pottasche zusetzt.
Ausbeute: 2.21 g (6.5 mmol) (38%) 86a. Farbloses Öl. Sdp. 122-126 °C/ 0.05 Torr (Kugelrohr,Luftbadtemp.).- IR (100% Film): 3030 (ν(C-H)olefin.), 2930 und 2860 (ν(C-H)aliph.), 1680 (ν(C=O)), 1630 (ν(C=C)), 1460 (δ(C-H)), 1130, 1115, 1070 und 1030 (ν(C-O-C)), 980 (o.o.p.(E-CH=CH)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.90 (t, J= 6Hz, 3H, -CH_3), 1.10-2.0 (m, 24H, 12 -CH_2-), 2.0-2.37 (m, 2H^X, -CH_2^X-CH=CH-), 2.55 (t,

J= 7Hz, 2H, $-CH_2-(CO)-$), 3.25-4.20 (m, 4H, 2 $-CH_2-O-$), 4.60 (s, breit, 1H, $-O-CH-O-$), ABX_2-System: A-Teilspektrum: δ_A= 6.10 (d, J_{AB}= 16Hz, $1H^A$, $-CH_2^X-CH^B=CH^A-(CO)-$), B-Teilspektrum: δ_B= 6.86 (dxt, J_{AB}= 16Hz, J_{BX}= 7Hz, $1H^B$, $-CH_2^X-CH^B=CH^A-(CO)-$) ppm.- MS (70 eV): m/e = 338 (M^+), 281 ($M^+ - C_4H_9$), 255 ($M^+ - C_2H_2$), 254 ($M^+ - C_5H_8O$), 237 (254 - OH), 181 (237 - C_4H_8), 126 ($M^+ - H_2C=CH-(CH_2)_6-OTHP$, McLafferty), 111 (126 - CH_3), 97 (126 - C_2H_5).-

$C_{21}H_{38}O_3$ (338.5)	Ber.	C	74.51	H	11.31
	Gef.	C	74.20	H	11.36

3.8.3. 16-Acetoxy-(E)-5.-hexadecen-7-on 87a [40]

2.10 g (6.2 mmol) 16-(Tetrahydro-2'-pyranyloxy)-(E)-5.-hexadecen-7-on 86a werden mit 10 mL eines Gemischs aus Eisessig und Acetylchlorid (10:1) 24 h bei 30-40 °C gerührt. Das resultierende dunkelbraune Reaktionsgemisch wird in 100 mL Ether aufgenommen und mit Eiswasser versetzt. Die wäßrige Phase trennt man ab und extrahiert sie noch einmal mit Ether, worauf die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet werden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels reinigt man das Acetat durch Vakuumdestillation.
Ausbeute: 1.40 g (4.7 mmol) (76%) 87a. Farbloses Öl. Sdp. 120-123 °C/ 0.01 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.).- IR (100% Film): 3030 (ν(C-H) olefin.), 2950 und 2920 und 2850 (ν(C-H)aliph.), 1735 (ν(C=O)Ester) 1670 (ν(C=O)Keton), 1630 (ν(C=C)), 1460 (δ(C-H)), 1235 (ν(C-O)), 1030 (ν(C-O)), 980 (o.o.p.(E-CH=CH)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.93 (t, J= 6Hz, 3H, $-CH_3$), 1.10-1.95 (m, 18H, 9 $-CH_2-$), 2.05 (s, 3H, $H_3C-COO-$), 2.10-2.40 (m, $2H^X$, $-CH_2^X-CH=CH-$), 2.55 (t, J= 7Hz, 2H, $-CH_2-(CO)-$), 4.10 (t, J= 6Hz, 2H, $-COO-CH_2-$), ABX_2-System: A-Teilspektrum: δ_A= 6.12 (d, J_{AB}= 16Hz, $1H^A$, $-CH_2^X-CH^B=CH^A-(CO)-$), B-Teilspektrum: δ_B= 6.84 (dxt, J_{AB}= 16Hz, J_{BX}= 7Hz, $1H^B$, $-CH_2^X-CH^B=CH^A-(CO)-$) ppm.- MS (70 eV): m/e = 296 (M^+), 278 ($M^+ - H_2O$), 267 ($M^+ - C_2H_5$), 254 ($M^+ - C_2H_2O$), 253 ($M^+ - C_3H_7$), 239 ($M^+ - C_4H_9$), 213 (239 - C_2H_2), 197

[illegible] 153 (178 - C_2H_2), [illegible] C_2H_5), 83 (126 - C_3H_7), 69 (126 - C_4H_9).-

$C_{18}H_{32}O_3$ (296.5)	Ber.	C 72.93	H 10.88
	Gef.	C 72.75	H 10.76

[illegible]

[illegible] phosphoran [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] lation eine Spatelspitze fester Pottasche zusetzt.
[illegible] 0.01 Torr.- IR (100% Film): 3040 ([illegible](C-H)olefin.), 2960 und 2860 ([illegible](C-H)aliph.), 1680 ([illegible](C=O)), 1630 ([illegible](C=C)), 1470 ([illegible](C-H)), 1145, 1130, [illegible]

$CDCl_3$): δ = 1.10 (t, J= 7Hz, 3H, $-CH_3$), 1.20-1.95 (m, 24H, 12 $-CH_2-$), 1.98-2.40 (m, 2H^X, $-CH_2^X-CH=CH-$), 2.55 (t, J= 7Hz, 2H, $-CH_2-(CO)-$), 3.05-4.10 (m, 4H, 2 $-CH_2-O-$), 4.60 (s, breit, 1H, $-O-CH-O-$), ABX_2-System: A-Teilspektrum: δ_A= 6.10 (d, J_{AB}= 16Hz, 1H^A, $-CH_2^X-CH^B=CH^A-(CO)-$), B-Teilspektrum: δ_B= 6.90 (dxt, J_{AB}= 16Hz, J_{BX}= 6Hz, 1H^B, $-CH_2^X-CH^B=CH^A-(CO)-$) ppm.- MS (70 eV): m/e = 324 (M^+), 295 ($M^+ - C_2H_5$), 241 (295 - C_2H_2-CO), 224 ($M^+ - C_5H_8O_2$, δ-Valerolacton), 195 (224 - C_2H_5), 169 (195 - C_2H_2), 104, 101 (241 - $C_{10}H_{20}$), 98 ($M^+ - H_2C=CH-(CH_2)_7-OTHP$, McLafferty), 83 (98 - CH_3), 69 (98 - C_2H_5).-

$C_{20}H_{36}O_3$ (324.5)	Ber.	C	74.03	H	11.18
	Gef.	C	73.89	H	11.02

3.9.3. 15-Acetoxy-(E)-3.-pentadecen-5-on 87b

2.00 g (6.1 mmol) 15-(Tetrahydro-2'-pyranyloxy)-(E)-3.-pentadecen-5-on 86b setzt man analog zu Vorschrift 3.8.3. um.
Ausbeute: 1.34 g (4.8 mmol) (78%) 87b. Farbloses Öl. Sdp. 105-108 °C/ 0.01 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.).- IR (100% Film): 3020 (ν(C-H) olefin.), 2920 und 2850 (ν(C-H)aliph.), 1730 (ν(C=O)Ester), 1670 (ν (C=O)Keton), 1625 (ν(C=C)), 1450 (δ(C-H)), 1235 und 1030 (ν(C-O)), 975 (o.o.p.(E-CH=CH)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.12 (t, J= 7Hz, 3H, $-CH_3$), 1.20-2.0 (m, 16H, 8 $-CH_2-$), 2.08 (s, 3H, $H_3C-COO-$), 2.10-2.40 (m, 2H^X, $-CH_2^X-CH=CH-$), 2.57 (t, J= 7Hz, 2H, $-CH_2-(CO)-$), 4.10 (t, J= 6Hz, 2H, $-COO-CH_2-$), ABX_2-System: A-Teilspektrum: δ_A= 6.13 (dxt, J_{AB}= 16Hz, J_{AX}= 1Hz, 1H^A, $-CH_2^X-CH^B=CH^A-(CO)-$), B-Teilspektrum: δ_B= 6.93 (dxt, J_{AB}= 16Hz, J_{BX}= 6Hz, 1H^B, $-CH_2^X-CH^B=CH^A-(CO)-$) ppm.- MS (70 eV): m/e = 282 (M^+), 253 ($M^+ - C_2H_5$), 240 ($M^+ - C_2H_2O$), 227 (253 - C_2H_2), 211 (253 - C_2H_2O), 193 (211 - H_2O), 185 (211 - C_2H_2), 167 (185 - H_2O), 149 (167 - H_2O), 139 (167 - CO), 138 (139 - H), 111 (138 - C_2H_3), 98 ($M^+ - H_2C=CH-(CH_2)_7-OAc$, McLafferty), 83 (98- CH_3), 69 (98 - C_2H_5), 55 (83 - CO).-

$C_{17}H_{30}O_3$ (282.4)	Ber.	C	72.29	H	10.71
	Gef.	C	72.17	H	10.53

3.10. Synthese der 9-Oxo-(E)-2.-decensäure 95 (Königinnensubstanz

3.10.1. 2-(5'-Brompentyl)-1,3-dioxolan 90 [46) 121)]

25.4 g (142 mmol) roher 6-Bromhexanal 89 (siehe Vorschrift 3.5.2.) werden mit 10.6 g (170 mmol) reinem Ethylenglykol und 200 mg p-Toluolsulfonsäure in 250 mL Toluol am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Reaktionswasser mehr bildet. Dann entfernt man das Toluol am Rotationsverdampfer, nimmt den Rückstand in Ether auf, wäscht mit verdünnter Pottaschelösung sowie Wasser und trocknet die organische Phase über Magnesiumsulfat. Nach Abdampfen des Ethers wird das Rohprodukt destilliert.
Ausbeute: 17.4 g (78 mmol) (55%) 90. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 100-103 °C/1.5 Torr (Sdp. Lit.[121] (keine Angabe)).- IR (100% Film): 2940 und 2860 (ν(C-H)), 1130 und 1030 (ν(C-O)), 940 cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.25-2.20 (m, 8H, -(CH_2)$_4$-), 3.45 (t, J= 6Hz, 2H, -CH_2-Br), 3.77-4.10 (m, 4H, -O-(CH_2)$_2$-O-), 4.86 (t, J= 4Hz, 1H, -O-CH-O-) ppm.- MS (70 eV): m/e = 222/224 (M^+), 221/223 (M^+-H), 177/179 (221/223 - C_2H_4O), 73 (M^+- $C_5H_{10}Br$).-

$C_8H_{15}O_2Br$ (223.1)	Ber.	C	43.67	H	6.78
	Gef.	C	42.71	H	6.60

3.10.2. 6-(2',5'-Dioxoyl)hexanoylmethylentriphenylphosphoran 91

4.46 g (20.0 mmol) 2-(5'-Brompentyl)-1,3-dioxolan 90, 0.49 g (20.0 mmol) Magnesiumspäne und 4.53 g (15.0 mmol) Ketenylidentriphenylphosphoran 34 ergeben bei Umdetzung gemäß der allgemeinen Vorschrift 3.6. (Variante A2) 4.01 g (9.0 mmol) (60%) 91. Zähes, gelbrotes Öl.- IR (100% Film): 3060 (ν(C-H)arom.), 2930 und 2860 (ν(C-H)aliph.), 1530 (ν(C=O)), 1430, 1390, 1110 und 1020 (ν(C-O-C)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.05-2.0 (m, 8H, -(CH_2)$_4$-), 2.35 (t, J= 7Hz, 2H, -CH_2-(CO)-), 3.55 (breit, 1H, P=CH-(CO)-), 3.70-4.10 (m, 4H,

-O-(CH_2)$_2$-O-), 5.85 (t J= 4Hz, 1H, -O-CH-O-), 7.10-8.0 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.-

3.10.3. 2-(6'-Oxo-heptyl)-1,3-dioxolan 92 [15]

3.90 g (8.7 mmol) 6-(2',5'-Dioxoyl)-hexanoylmethylentriphenylphosphoran 91 werden mit 100 mg Natriumhydrogencarbonat in 25 mL THF und 5 mL Wasser 24 h am Rückfluß erhitzt. Anschließend zieht man das Solvens weitgehend ab und verteilt den Rückstand zwischen Dichlormethan und Wasser. Die wäßrige Phase wird noch einmal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels kocht man den Rückstand dreimal mit je 50 mL Hexan/Ether (1:1) aus und filtriert die vereinigten Extrakte über eine Kieselgelsäule (Kieselgel 60). Das Eluat wird am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand destillativ gereinigt.
Ausbeute: 1.00 g (5.4 mmol) (62%) 92. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 120 -123 °C/13 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.).- IR (100% Film): 2960 und 2890 (ν(C-H)), 1720 (ν(C=O)), 1410 und 1360 (δ(C-H)), 1135 und 1030 (ν(C-O-C)), 940 cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz,$CDCl_3$): δ = 1.15-1.95 (m, 8H, -(CH_2)$_4$-), 2.15 (s, 3H, H_3C-(CO)-), 2.44 (t, J= 7Hz, 2H, -CH_2-(CO)-), 3.75-4.10 (m,4H, -O-(CH_2)$_2$-O-), 4.85 (t, J= 4Hz, 1H, -O-CH-O-) ppm.- MS (70 eV): m/e = 186 (M^+), 185 (M^+- H), 171 (M^+- CH_3), 143 (171 - CO), 141 (185 - C_2H_4O), 124 (141 - OH), 99 (141 - CO, - CH_2), 81 (99 - H_2O), 73 (M^+- $C_7H_{13}O$).-

$C_{10}H_{18}O_3$ (186.3)	Ber.	C 64.49	H 9.74
	Gef	C 64.52	H 9.77

3.10.4. 7-Oxo-octanal 93 [122]

950 mg (5.1 mmol) 2-(6'-Oxo-heptyl)-1,3-dioxolan 92 werden in 20 mL Aceton/Wasser (1:1) gelöst und der pH-Wert der Lösung mit verdünnter Salzsäure auf 2 eingestellt. Nach 24 h Rühren bei 40 °C wird das Solvens abgezogen, der Rückstand mit Ether aufgenommen und nacheinander mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird die organische Phase eingedampft und der Rückstand ohne weitere Reinigung umgesetzt.
Ausbeute: 666 mg (4.7 mmol) (92%) rohes 93. Blaßgelbe Flüssigkeit. (Sdp. Lit.[122] (keine Angabe)).- IR (100% Film): 2970 und 2880 (ν(C-H) aliph.), 2740 (ν(O=C-H)), 1725 (ν(C=O)), 1420 und 1365 (δ(C-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.0-1.90 (m, 6H, $-(CH_2)_3-$), 2.05 (s, 3H, $H_3C-(CO)-$), 2.35 (t, J= 6Hz, 4H, 2 $-CH_2-(CO)-$), 9.73 (t, J= 1Hz, 1H, -CHO) ppm.-

3.10.5. 9-Oxo-(E)-2.-decensäuremethylester 94 [41) 42)]

650 mg (4.6 mmol) roher 7-Oxo-octanal 93 werden mit 1.53 g (4.6 mmol) Carbomethoxymethylentriphenylphosphoran 32 in 10 mL Benzol 50 h bei 30-40 °C gerührt. Dann zieht man das Solvens ab, kocht den Rückstand dreimal mit je 50 mL Hexan/Ether (1:1) aus und filtriert die Extrakte über eine Kieselgelsäule (Kieselgel 60). Das Eluat wird eingedampft und das Rohprodukt destillativ gereinigt.
Ausbeute: 520 mg (2.6 mmol) (57%) 94. Farbloses Öl. Sdp. 86-91 °C/0.01 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.), (Sdp. Lit.[41] 75-90 °C/0.001 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.)).- IR (100% Film): 3020 (ν(C-H)olefin.), 2950 und 2880 (ν(C-H)aliph.), 1720 (ν(C=O)), 1660 (ν(C=C)), 1440 (δ(C-H)), 1270, 1190, 1170, 1035, 975 (o.o.p.(E-CH=CH)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz. $CDCl_3$): δ = 1.05-1.95 (m, 6H, $-(CH_2)_3-$), 2.15 (s, 3H, $H_3C-(CO)-$), 2.00-2.70 (m, 4H, $-CH_2^X-CH=CH-$, $-CH_2-(CO)-$), 3.75 (s, 3H, $-COO-CH_3$), ABX_2-System: A-Teilspektrum: δ_A= 5.81 (d, J_{AB}= 16Hz, $1H^A$, $-CH^B=CH^A-COOCH_3$), B-Teilspektrum: δ_B= 6.97 (dxt, J_{AB}= 16Hz, J_{BX}= 7Hz, $1H^B$, $-CH_2^X-CH^B=CH^A-$) ppm.- MS (70 eV): m/e = 198 (M^+), 183 ($M^+ - CH_3$),

166 (M^+ - CH_3OH), 141 (183 - CO, - CH_2), 113 (141 - C_2H_4), 100, 95 (113 - H_2O), 81 (113 - CH_3OH).-

$C_{11}H_{18}O_3$ (198.3)	Ber.	C 66.64	H 9.15
	Gef.	C 66.24	H 9.16

3.10.6. 9-Oxo-(E)-2.-decensäure 95 (Königinnensubstanz) [41) 42)]

507 mg (2.6 mmol) 9-Oxo-(E)-2.-decensäuremethylester werden durch fünfstündiges Kochen mit 15 mL 2n-Natriumcarbonatlösung und 15 mL Dioxan verseift. Dann entfernt man das Dioxan im Vakuum, sättigt den wäßrigen Rückstand mit Kochsalz und säuert mit Salzsäure an. Das abgeschiedene Öl wird dreimal mit je 50 mL Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Solvens unterwirft man den Rückstand zunächst einer Kugelrohrdestillation und kristallisiert dann das feste Destillat aus wenig Ether/Petrolether um.

Ausbeute: 393 mg (2.1 mmol) (82%) 95. Weiße Kristalle. Smp. 51-52 °C (Smp. Lit. [41)] 51-53 °C, Lit. [42)] 52-53 °C, Lit. [122)] 51-54 °C). Sdp. 95-100 °C/0.01 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.).- IR (KBr): 3500-2500 (ν(O-H)), 2920 und 2850 (ν(C-H)), 1685 (ν(C=O)), 1640 (ν(C=C)), 1420 (δ(C-H)), 1310, 1280, 1160 (ν(C-O)), 990 (o.o.p.(E-CH=CH)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.15-1.90 (m, 6H, -(CH_2)$_3$-), 2.15 (s, 3H, H_3C-(CO)-), 2.05-2.65 (m, 4H, -CH_2^X-CH=CH-,-CH_2-(CO)-), ABX_2-System: A-Teilspektrum: δ_A= 5.84 (d, J_{AB}= 16Hz, 1H^A, -CH^B=CH^A-COOH), B-Teilspektrum: δ_B= 7.10 (dxt, J_{AB}= 16Hz, J_{BX}= 7Hz, 1H^B; -CH_2^X-CH^B=CH^A-), 10.2 (s, breit, 1H, COOH) ppm.- MS (70 eV): m/e = 184 (M^+), 166 (M^+- H_2O), 151 (166 - CH_3), 138 (166 - CO), 127 (M^+- C_3H_5O), 123 (151 - CO), 109 (123 - CH_2), 99 (127 - C_2H_4), 95 (109 - CH_2), 81 (99 - H_2O bzw. 95 - CH_2).-

$C_{10}H_{16}O_3$ (184.2)	Ber.	C 65.19	H 8.75
	Gef.	C 64.87	H 8.58

3.11. Synthese von (Z)-6.-Heneicosen-11-on 103

3.11.1. n-Hexyltriphenylphosphoniumbromid [123]

52.4 g (200 mmol) Triphenylphosphan und 36.3 g (220 mmol) 1-Bromhexan werden in 250 mL Benzol 24 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird vom öligen Rohprodukt dekantiert und dieses unter kräftigem Rühren nochmals mit Benzol ausgekocht. Das beim erneuten Abkühlen kristallisierende Phosphoniumsalz wird abgesaugt, mit Benzol sowie Ether gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.
Ausbeute: 64.9 g (152 mmol) (76%) n-Hexyltriphenylphosphoniumbromid. Weißes kristallines Pulver. Smp. 197-198 °C (Smp. Lit. [123] 198-200 °C).-

3.11.2. 1-Chlor-(Z)-4.-decen 98 [124] [125]

Unter Stickstoffschutz gibt man zu 42.7 g (100 mmol) n-Hexyltriphenylphosphoniumbromid in 100 mL absolutem THF eine Lösung von 18.3 g (100 mmol) Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid 61 (Silazid) [126] in 150 mL THF und rührt 2 h bei Raumtemperatur. Nach Abkühlen auf -78 °C werden dann 10.7 g (100 mmol) 4-Chlorbutanal 97 (siehe Vorschrift 3.5.1), gelöst in 50 mL THF, zugetropft, wobei sich die Ylidlösung vollständig entfärbt. Anschließend bringt man nach einer weiteren Stunde bei -78 °C die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur und läßt noch 12 h rühren. Dann wird das Solvens entfernt, der Rückstand dreimal mit je 200 mL Ether/Hexan (1:3) ausgekocht und die Extrakte über eine Kieselgelsäule (Kieselgel 60) filtriert. Das Eluat wird eingedampft und der Rückstand einer Kugelrohrdestillation unterworfen.
Ausbeute: 13.1 g (75 mmol) (75%) 98. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 53-57 °C/0.5 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.), (Sdp. Lit.[124] (keine Angabe)).- IR (100% Film): 3020 (ν(C-H)olefin.), 2985 und 2940 und 2865 (ν(C-H)aliph.), 1455 (ν(C-H)), 700 (o.o.p.(Z-CH=CH)), 630 (ν (C-Cl)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.92 (t, J= 6Hz, 3H, -CH_3), 1.10-1.65 (m, 6H, -(CH_2)$_3$-), 1.65-2.50 (m, 6H, -CH_2-CH=CH-(CH_2)$_2$-

$-CH_2Cl$), 3.58 (t, J= 6Hz, 2H, $-\underline{CH}_2-Cl$), 5.08-5.80 (m, 2H, $-\underline{CH}=\underline{CH}-$) ppm.- MS (70 eV): m/e = 174/176 (M^+), 138 (M^+- HCl), 109 (138 - C_2H_5), 103/105 (M^+- $C_5H_{11}^{\cdot}$); 97 (138 - C_3H_5), 95 (109 - CH_2), 82 (97 - CH_3), 81 (95 - CH_2), 68 (82 -CH_2), 67 (81 - CH_2).-

$C_{10}H_{19}Cl$ (174.7)	Ber.	C	68.75	H	10.96
	Gef.	C	68.60	H	10.83

3.11.3. (Z)-5.-Undecenoylmethylentriphenylphosphoran 99

6.98 g (40.0 mmol) 1-Chlor-(Z)-4.-decen 98, 0.97 g (40.0 mmol) Magnesiumspäne und 9.06 g (30.0 mmol) Ketenylidentriphenylphosphoran 34 werden nach der allgemeinen Vorschrift 3.6. (Variante A2) umgesetzt. Man erhält 9.6 g (21.6 mmol) (72%) 99. Zähes, rotes Öl.- IR (100% Film): 3070 (ν(C-H)arom.), 3020 (ν(C-H)olefin.), 2970 und 2920 und 2870 (ν(C-H)aliph.), 1540 (ν(C=O)), 1440, 1390, 1105, 740 und 710 und 670 (o.o.p. (Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.87 (t, J= 6Hz, 3H, $-\underline{CH}_3$), 1.05-1.50 (m, 6H, $-(\underline{CH}_2)_3-$), 1.50-2.80 (m, 8H, $-\underline{CH}_2-CH=CH-(\underline{CH}_2)_3-(CO)-$), 3.80 (breit, 1H, $P=\underline{CH}-(CO)-$), 5.20-5.55 (m, 2H, $-\underline{CH}=\underline{CH}-$), 7.0-8.0 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.-

3.11.4. (Z)-6.,(E)-12.-Heneicosadien-11-on 101

Aus 9.50 g (21.5 mmol) (Z)-5.-Undecenoylmethylentriphenylphosphoran 99 und 3.06 g (21.5 mmol) Nonanal 100 erhält man nach der allgemeinen Vorschrift (3.7.) 3.43 g (11.2 mmol) (52%) 101. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 130-132 °C/0.01 Torr.- IR (100% Film): 3000 (ν(C-H)olefin.), 2960 und 2910 und 2840 (ν(C-H)aliph.), 1680 (ν(C=O)), 1630 (ν(C=C)), 1460 (δ(C-H)), 980 (o.o.p.(E-CH=CH)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.90 (t, J= 6Hz, 6H, 2 $-\underline{CH}_3$), 1.10-1.95 (m, 20H, 10 $-\underline{CH}_2-$), 1.95-2.40 (m, 6H, 3 $-\underline{CH}_2-CH=CH-$), 2.57 (t, J= 6Hz, 2H, $-\underline{CH}_2-$

-(CO)-), 5.25-5.65 (m, 2H, Z-Olefin-H), ABX_2-System: A-Teilspektrum: δ_A= 6.50 (d, J_{AB}= 16Hz, $1H^A$, $-CH^B=CH^A-(CO)-$), B-Teilspektrum: δ_B= 6.87 (dxt, J_{AB}= 16Hz, J_{BX}= 6Hz, $1H^B$, $-CH_2^X-CH^B=CH^A-(CO)-$) ppm.- MS (70 eV): m/e = 306 (M^+), 291 ($M^+ - CH_3$), 288 ($M^+ - H_2O$), 277 ($M^+ - C_2H_5$), 263 ($M^+ - C_3H_7$), 249 ($M^+ - C_4H_9$), 235 ($M^+ - C_5H_{11}$), 221 ($M^+ - C_6H_{13}$), 207 ($M^+ - C_7H_{15}$), 193 ($M^+ - C_8H_{17}$), 182 ($M^+ - H_2C=CH-CH=CH-C_5H_{11}$, McLafferty), 167 ($M^+ - C_{10}H_{19}$), 149 (167 - H_2O), 124 ($H_2C=CH-CH=CH-C_5H_{11}^+$), 97 (182 - C_6H_{13}).-

$C_{21}H_{38}O$ (306.5)	Ber.	C	82.29	H	12.50
	Gef.	C	82.30	H	12.23

3.11.5. (Z)-6.-Heneicosen-11-on 103 [49)-58) 59)]

Zu einer Suspension von 1.89 g (13.2 mmol) absolut wasserfreiem Kupfer-(I)-bromid (vgl. Lit. [59)]) in 35 mL absolutem THF tropft man bei 0 °C 3.87 mL (13.2 mmol) einer 3.4 molaren Lösung von Natrium-bis-[2-(methoxy)-ethoxy]-aluminiumdihydrid (Red-Al) 102 in Toluol (EGA). Nach 30 Min. Rühren bei 0 °C werden 3.36 g (11.0 mmol) (Z)-6.,(E)-12.-Heneicosadien-11-on 101, gelöst in 35 mL THF, rasch zugetropft. Man läßt weitere 30 Min. bei 0 °C reagieren, setzt dann vorsichtig Wasser zu und gießt den ganzen Ansatz in 200 mL gesättigte Ammoniumchloridlösung. Nach viermaligem Extrahieren mit je 100 mL Ether werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand destillativ gereinigt. Ausbeute: 2.72 g (8.8 mmol) (80%) 103. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 130-132 °C/0.01 Torr (Sdp. Lit.[53)] 175 °C/0.35 Torr; Lit. [54)] 138-140 °C/0.2 Torr; Lit.[57)] 161-162 °C/0.05 Torr).- IR (100% Film): 3020 (ν(C-H)olefin.), 2970 und 2940 und 2870 (ν(C-H)aliph.), 1725 (ν(C=O)), 1470 und 1410 und 1380 (δ(C-H)), 715 (o.o.p.(Z-CH=CH)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, J= 6Hz, 6H, 2 $-CH_3$), 1.06-1.88 (m, 24H, 12 $-CH_2-$), 1.88-2.22 (m, 4H, 2 $-CH_2-CH=CH-$), 2.43 (t, J= 7Hz, 4H, $-CH_2-(CO)-CH_2-$), 5.25-5.65 (m, 2H, $-CH=CH-$) ppm.- MS (70 eV): m/e = 308 (M^+), 290 ($M^+ - H_2O$), 279 ($M^+ - C_2H_5$), 265 ($M^+ - C_3H_7$), 251

($M^+ - C_4H_9$), 237 ($M^+ - C_5H_{11}$), 223 ($M^+ - C_6H_{13}$), 209 ($M^+ - C_7H_{15}$), 197 ($M^+ - C_8H_{15}$), 195 ($M^+ - C_8H_{17}$), 182 ($M^+ - H_2C{=}CH{-}C_7H_{15}$, McLafferty), 169 ($M^+ - C_{10}H_{19}$), 167 ($M^+ - C_{10}H_{21}$), 124 ($H_2C{=}CH{-}CH{=}CH{-}C_5H_{11}^+$), 95 (124 - C_2H_5).-

$C_{21}H_{40}O$ (308.6)	Ber.	C	81.75	H	13.07
	Gef.	C	81.50	H	12.71

3.12. Synthese von 1.,(Z)-6.-Heneicosadien-11-on 111

3.12.1. [1,5-Bis-(triphenylphosphonium)-pentan]-dibromid [123]

46 g (200 mmol) 1,5-Dibrompentan und 105 g (400 mmol) Triphenylphosphan werden in 500 mL absolutem Acetonitril 4 d am Rückfluß erhitzt. Dann zieht man das Solvens ab, suspendiert das Bisphosphoniumsalz in Dichlormethan und saugt es ab. Nach Waschen mit Ether wird es im Ölpumpenvakuum getrocknet.
Ausbeute: 127 g (168 mmol) (84%) [1,5-Bis-(triphenylphosphonium)-pentan]-dibromid. Weißes kristallines Pulver. Smp. 249 °C (Smp. Lit.[123] 240-244 °C).- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.50-2.40 (m, 6H, $-(CH_2)_3-$), 3.30-4.10 (m, 4H, 2 $-CH_2^+PPh_3$), 7.50-8.20 (m, 30H, Aromaten-H) ppm.-

3.12.2. 10-Chlor-1,(Z)-6.-decadien 108

113.1 g (150 mmol) [1,5-Bis-(triphenylphosphonium)-pentan]-dibromid werden unter Stickstoffschutz in 150 mL absolutem THF suspendiert und mit einer Lösung von 55.0 g (300 mmol) Silazid 61 in 200 mL THF versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur kühlt man auf -10 °C und tropft zügig eine Mischung von 10.7 g (100 mmol) 4-Chlor-butanal 97 (siehe Vorschrift 3.5.1.), 6.0 g (200 mmol) wasserfreiem Paraform-

-aldehyd und 50 mL THF zu (der unlösliche Paraformaldehyd muß gut suspendiert werden). Die Reaktionsmischung wird noch 1 h bei -10 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend verfährt man wie in Vorschrift 3.11.2..

Das bei der Reaktion gebildete 1,6-Heptadien 107 destilliert bei der Aufarbeitung zusammen mit dem Solvens ab, so daß das Rohproduktgemisch nur aus gewünschtem 10-Chlor-1,(Z)-6.-decadien 108 und 1,14-Dichlor-(Z)-4.,(Z)-9.-tetradecadien 106 besteht. Von letzterem kann 106 aufgrund seines niedrigeren Siedepunkts durch einfache Kugelrohrdestillation abgetrennt werden.

Ausbeute: 5.5 g (31.8 mmol) (48% bezogen auf die statistisch möglichen 66 mmol) 108. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 54-58 °C/0.5 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.).- IR (100% Film): 3060 und 2995 (ν(C-H)olefin.), 2940 und 2910 und 2840 (ν(C-H)aliph.), 1630 (ν(C=C)), 1430 (δ (C-H)), 980 und 900 (o.o.p.($CH{=}CH_2$)), 950, 705 (o.o.p.(Z-CH=CH)), 630 (ν(C-Cl)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.25-2.50 (m, 10H, 5 -CH_2), 3.55 (t, J= 6Hz, 2H, -CH_2-Cl), 4.80-6.30 (m, 5H, Olefin-H) ppm.- MS (70 eV): m/e = 172/174 (M^+), 144/146 (M^+- C_2H_4), 143/145 (144/146 - H), 136 (M^+- HCl), 131/133 (M^+- C_3H_5), 130/132 (131/133 - H), 117/119 (M^+- C_4H_7), 109 (136 - C_2H_3), 95 (130/132 - Cl), 81 (95 -CH_2), 67 (81 - CH_2), 55 ($C_4H_7^+$).-

$C_{10}H_{17}Cl$ (172.7)	Ber.	C	69.55	H	9.92
	Gef.	C	70.14	H	10.01

3.12.3. (Z)-4.,10.-Undecadienoylmethylentriphenylphosphoran 109

5.18 g (30.0 mmol) 10-Chlor-1.,(Z)-6.-decadien 108, 0.73 g (30.0 mmol) Magnesiumspäne, 3.49 g (30.0 mmol) Tetramethylethylendiamin und 6.80 g (22.5 mmol) Ketenylidentriphenylphosphoran 34 werden nach der allgemeinen Vorschrift 3.6. (Variante B2) umgesetzt. Man erhält 6.44 g (14.6 mmol) (65%) 109. Zähes rotes Öl.- IR (100% Film): 3060 (ν(C-H)arom.), 3000 (ν(C-H)olefin.), 2920 und 2860 (ν(C-H)aliph.), 1630 (ν(C=C)), 1530 (ν(C=O)), 1430, 1380, 1100, 730 und 700 und 675

(o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.0-2.70 (m, 12H, 6 -CH_2-), 3.80 (breit, 1H, P=CH-(CO)-), 4.75-6.10 (m, 5H, Olefin-H), 7.0-8.0 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.-

3.12.4. 1.,(Z)-6.,(E)-12.-Heneicosatrien-11-on 110

6.31 g (14.3 mmol) (Z)-4.,10.-Undecadienoylmethylentriphenylphosphoran 109 und 2.04 g (14.3 mmol) Nonanal 100 ergeben bei Umsetzung gemäß der allgemeinen Vorschrift (3.7.) 2.35 g (7.7 mmol) (54%) 110. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 131-132 °C/0.01 Torr.- IR (100% Film): 3060 und 3000 (ν(C-H)olefin.), 2960 und 2910 und 2840 (ν(C-H)aliph.), 1670 (ν(C=O), 1620 (ν(C=C)), 1450 und 1360 (δ(C-H)), 980 und 900 (o.o.p.(CH=CH_2)), 965 (o.o.p.(E-CH=CH)), 710 (o.o.p.(Z-CH=CH)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, J= 6Hz, 3H, -CH_3), 1.10-1.85 (m, 16H, 8 -CH_2-), 1.85-2.40 (m, 8H, 4 -CH_2-CH=CH-), 2.55 (t, J= 7Hz, 2H, -CH_2-(CO)-), 4.80-5.25 (m, 2H, -CH=CH_2), 5.25-6.15 (m, 3H, Olefin-H), ABX_2System: A-Teilspektrum: δ_A= 6.09 (d, J_{AB}= 16Hz, $1H^A$, -CH^B=CH^A--(CO)-), B-Teilspektrum: δ_B= 6.83 (dxt, J_{AB}= 16Hz, J_{BX}= 6Hz, $1H^B$, -CH_2^X-CH^B=CH^A-(CO)-) ppm.- MS (70 eV): m/e = 304 (M^+), 289 (M^+- CH_3), 286 (M^+- H_2O), 275 (M^+- C_2H_5), 263 (M^+- C_3H_5), 261 (M^+- C_3H_7), 249 (M^+- C_4H_7), 247 (M^+- C_4H_9), 235 (M^+- C_5H_9), 233 (M^+- C_5H_{11}), 219 (M^+ - C_6H_{13}), 205 (M^+- C_7H_{15}), 195 (M^+- C_8H_{13}), 191 (M^+- C_8H_{17}), 182 (M^+ - H_2C=CH-CH=CH-$(CH_2)_3$-CH=CH_2, McLafferty), 167 (M^+- $C_{10}H_{17}$), 165 (M^+ - $C_{10}H_{19}$), 122 (H_2C=CH-CH=CH-$(CH_2)_3$-$CH=CH_2^+$), 97 (182 - C_6H_{13}), 95 (122 - C_2H_3), 83 (97 - CH_2), 81 (95 - CH_2).-

$C_{21}H_{36}O$ (304.5)	Ber.	C	82.83	H	11.82
	Gef.	C	82.74	H	11.64

3.12.5. 1.,(Z)-6.-Heneicosadien-11-on 111 [48) 69)]

2.30 g (7.6 mmol) 1.,(Z)-6.,(E)-12.-Heneicosatrien-11-on 110, 1.30 g (9.1 mmol) wasserfreies Kupfer-I-bromid und 2.67 mL (9.1 mmol) einer 3.4-molaren Lösung von Natrium-bis-[2-(methoxy)ethoxy]-aluminiumdihydrid 102 in Toluol werden nach Vorschrift 3.11.5. umgesetzt. Man erhält 1.75 g (5.7 mmol) (75%) 111. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 120-124 °C/0.01 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.), (Sdp. Lit.[48)] (keine Angabe)).- IR (100% Film): 3060 und 2995 (ν(C-H)olefin.), 2960 und 2900 und 2840 (ν(C-H)aliph.), 1705 (ν(C=O)), 1635 (ν(C=C)), 1450 und 1400 und 1360 (δ(C-H)), 980 und 900 (o.o.p.($CH=CH_2$)), 720 (o.o.p.(E-CH=CH)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, J= 6Hz, 3H, $-CH_3$), 1.10-1.83 (m, 20H, 10 $-CH_2-$), 1.83-2.25 (m, 6H, 3 $-CH_2-CH=CH-$), 2.42 (t, J= 7Hz, 4H, $-CH_2-(CO)-CH_2-$), 4.82-5.28 (m, 2H, $-CH=CH_2$), 5.28-5.58 (m, 2H, $-CH=CH-$), 5.58-6.10 (m, 1H, $-CH=CH_2$) ppm.- ^{13}C-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 211.2 (1C, C=O), 138.51 (1C, $-CH=CH_2$), 130.23 (1C, $-CH=CH-$), 128.89 (1C, $-CH=CH-$), 114.30 (1C, $-CH=CH_2$), 42.71 (1C, $-CH_2-(CO)-$), 41.89 (1C, $-CH_2-(CO)-$), 33.16 (1C, $-CH_2-CH=$), 31.73 (1C, $-CH_2-CH=$), 29.30 und 29.15 (zusammen 6C, $-CH_2-CH=$, 5 $-CH_2-$), 28.76 und 26.48 und 23.72 und 23.54 und 22.54 (5C, $-(CH_2)_5-$), 13.95 (1C, $-CH_3$) ppm.- MS (70 eV): m/e = 306 (M^+), 291 ($M^+ - CH_3$), 288 ($M^+ - H_2O$), 277 ($M^+ - C_2H_5$), 265 ($M^+ - C_3H_5$), 263 ($M^+ - C_3H_7$), 251 ($M^+ - C_4H_7$), 249 ($M^+ - C_4H_9$), 237 ($M^+ - C_5H_9$), 235 ($M^+ - C_5H_{11}$), 180 ($M^+ - H_2C=CH-C_7H_{12}$, McLafferty), 169 ($M^+ - C_{10}H_{17}$), 165 ($M^+ - C_{10}H_{21}$), 122 ($H_2C=CH-(CH_2)_3-CH=CH-CH=CH_2^+$), 107, 95 (122 - C_2H_3), 81 (95 - CH_2), 67 (81 - CH_2).-

$C_{21}H_{38}O$ (306,5)	Ber. C	82.29	H	12.50
	Gef. C	82.13	H	12.87

3.13. Synthese von (Z)-12.-Nonadecen-9-on 117a

3.13.1. Nonanoylmethylentriphenylphosphoran 113a [127)]

7.73 g (40.0 mmol) 1-Brom-octan, 0.97 g (40.0 mmol) Magnesiumspäne

und 9.06 g (30.0 mmol) Ketenylidentriphenylphosphoran 34 ergeben bei Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift 3.6. (Variante A2) 9.73 (23.4 mmol) (78%) 113a. Zähes, gelbrotes Öl.- IR (100% Film): 3050 (ν (C-H)arom.), 2950 und 2920 und 2850 (ν(C-H)aliph.), 1530 (ν(C=O)), 1430, 1390, 1100, 740 und 710 und 690 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.85 (t, J= 6Hz, 3H, $-CH_3$), 1.0-2.0 (m, 12H, $-(CH_2)_6-$), 2.35 (t, J= 7Hz, 2H, $-CH_2-(CO)-$), 3.97 (breit, 1H, $P=CH-(CO)-$), 7.05-8.0 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.-

3.12.2. 1-Undecen-3-on 114a [128]

9.65 g (23.2 mmol) Nonanoylmethylentriphenylphosphoran 113a und 1.39 g (46.4 mmol) Paraformaldehyd werden nach der allgemeinen Vorschrift 3.7. umgesetzt (Abweichung: Reaktionsdauer 4 h).
Ausbeute: 2.15 g (12.8 mmol) (55%) 114a. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 86-90 °C/13 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.), (Sdp. Lit.[128] 75-80 °C/ 0.5 Torr).- IR (100% Film): 3020 (ν(C-H)olefin.), 2940 und 2920 und 2840 (ν(C-H)aliph.), 1680 (ν(C=O)), 1610 (ν(C=C)), 1460 und 1395 (δ (C-H)), 985 und 960 (o.o.p.(-CH=CH_2)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.87 (t, J= 6Hz, 3H, $-CH_3$), 1.05-1.95 (m, 12H, $-(CH_2)_6-$), 2.60 (t, J= 7Hz, 2H, $-CH_2-(CO)-$), 5.65-5.98 (m, 1H, Olefin-H), 6.0-6.47 (m, 2H, Olefin-H) ppm.- MS (70 eV): m/e = 168 (M^+), 139 ($M^+ - C_2H_5$), 125 ($M^+ - C_3H_7$), 111 ($M^+ - C_4H_9$), 97 ($M^+ - C_5H_{11}$), 83 ($M^+ - C_6H_{13}$), 70 ($M^+ - H_2C=CH-(CH_2)_4-CH_3$, McLafferty), 55 ($M^+ - C_8H_{17}$).-

$C_{11}H_{20}O$ (168.2)	Ber.	C	78.75	H	11.98
	Gef.	C	78.73	H	11.69

3.13.3. 12.-Nonadecin-9-on 116a [60) 61) 67)]

Unter Stickstoffschutz und Eiskühlung werden 8.89 mL (24.0 mmol)

einer 2.7-molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan zu 2.64 g (24.0 mmol) 1-Octin in 40 mL Hexan getropft und die entstehende Suspension 15 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Dann setzt man 5 mL Diethylether zu und tropft - ebenfalls unter Eiskühlung - 24.0 mL (24.0 mmol) einer 1.0-molaren Lösung von Diethylaluminiumchlorid in Hexan zu. Hierauf wird nochmals mit 20 mL Hexan verdünnt und weitere 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich kühlt man auf -15 °C, gibt 2.02 g (12.0 mmol) 1-Undecen-3-on 114a, gelöst in 5 mL Ether/Hexan (3:1), zu und läßt 2 h bei dieser Temperatur reagieren. (Alle Solvensmengen sind so berechnet, daß bei Zugabe des Enons das Verhältnis Hexan : Ether 11 : 1 beträgt.)

Zur Aufarbeitung gießt man den Ansatz in 100 mL eisgekühlte 2N-Salzsäure, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase noch dreimal mit je 100 mL Ether. Die vereinigten Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand destillativ gereinigt.

Ausbeute: 1.60 g (5.8 mmol) (48%) 116a. Farbloses Öl. Sdp. 109-110 °C/0.01 Torr (Sdp. Lit.[61] 135-138 °C/0.45 Torr, wachsartige Festsubstanz).- IR (100% Film): 2980 und 2940 und 2880 (ν(C-H)), 1730 (ν(C=O)), 1470 und 1380 (δ(C-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.87 (t, J= 6Hz, 6H, 2 -CH_3), 1.05-1.85 (m, 20H, 10 -CH_2-), 1.90-2.75 (m, 8H, -CH_2-C≡C-(CH_2)$_2$-(CO)-CH_2-) ppm.- MS (70 eV): m/e = 278 (M^+), 277 (M^+- H), 276 (M^+- H_2), 263 (M^+- CH_3), 260 (M^+- H_2O), 221 (M^+- C_4H_9), 207 (M^+- C_5H_{11}), 195 (M^+- C_6H_{13}), 179 (M^+- C_7H_{15}), 165 (M^+- C_8H_{17}), 141 (M^+- $C_{10}H_{17}$), 125 (M^+- C_8H_{14}, - C_3H_7), 123 (165 - CO, - CH_2), 111 (125 - CH_2), 110 ($HC{\equiv}C\text{-}C_6H_{13}^+$).-

$C_{19}H_{34}O$ (278.5)	Ber.	C	81.95	H	12.31
	Gef.	C	81.66	H	12.23

3.13.4. (Z)-12.-Nonadecen-9-on 117a [60)-66)]

556 mg (2.0 mmol) 12-Nonadecin-9-on 116a, 100 mg Katalysator (5% Palladium auf Bariumsulfat), 2 Tropfen Chinolin und 10 mL absoluter Me-

-thanol werden in einer Hydrierapparatur (H_2-Druck = 1 atm) bei Raumtemperatur bis zur Aufnahme von 2.0 mmol Wasserstoff gerührt (ca. 4h). Dann verdünnt man mit 100 mL Ether, filtriert vom Katalysator und wäscht nacheinander mit verdünnter Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Solvens abgezogen und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

Ausbeute: 476 mg (1.7 mmol) (85%) 117a. Farbloses Öl. Sdp. 98-100 °C /0.05 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.), (Sdp. Lit.[61] 125-126 °C/0.65 Torr).- IR (100% Film): 3020 (ν(C-H)olefin.), 2970 und 2940 und 2860 (ν(C-H)aliph.), 1725 (ν(C=O)), 1465 und 1415 und 1380 (δ(C-H)), 1085, 720 (o.o.p.(Z-CH=CH)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, J= 6Hz, 6H, 2 -CH_3), 1.05-1.80 (m, 20H, 10 -CH_2-), 1.80-2.22 (m, 2H, -CH_2-CH=CH-), 2.25-2.65 (m, 6H, -CH=CH-(CH_2)$_2$-(CO)-CH_2-), 5.20-5.60 (m, 2H, -CH=CH-) ppm.- MS (70 eV): m/e = 280 (M^+), 262 (M^+- H_2O), 251 (M^+- C_2H_5), 247 (M^+- C_3H_7), 223 (M^+- C_4H_9), 209 (M^+- C_5H_{11}), 195 (M^+ - C_6H_{13}), 182 (M^+- H_2C=CH-C_5H_{11}, McLafferty), 167 (M^+- C_8H_{17}), 141 (169 - C_2H_4).-

$C_{19}H_{36}O$ (280.5)	Ber.	C	81.36	H	12.94
	Gef.	C	81.35	H	12.71

3.14. Synthese von (Z)-13.-Eicosen-10-on 117b

3.14.1. Decanoylmethylentriphenylphosphoran 113b [127]

8.28 g (40.0 mmol) 1-Brom-nonan, 0.97 g (40.0 mmol) Magnesiumspäne und 6.06 g (30.0 mmol) Ketenylidentriphenylphosphoran 34 ergeben bei Umsetzung gemäß der allgemeinen Vorschrift 3.6. (Variante A2) 10.58 g (24.6 mmol) (82%) 113b. Zähes, gelbrotes Öl.- IR (100% Film): 3060 (ν(C-H)arom.), 2970 und 2930 und 2860 (ν(C-H)aliph.), 1545 (ν(C=O)), 1440, 1395, 1110, 740 und 710 und 690 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.85 (t, J= 6Hz, 3H, -CH_3), 1.05-2.0 (m, 14H, -(CH_2)$_7$-), 2.35 (t, J= 7Hz, 2H, -CH_2-(CO)-), 3.90 (breit, 1H,

P=CH-(CO)-), 7.05-8.0 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.-

3.14.2. 1.-Dodecen-3-on 114b [68]

16.40 g (24.3 mmol) Decanoylmethylentriphenylphosphoran 113b und 1.45 g (48.5 mmol) Paraformaldehyd werden nach der allgemeinen Vorschrift 3.7. umgesetzt (Abweichung: 4 h Reaktionsdauer).
Ausbeute: 2.22 g (12.2 mmol) (50%, 114b. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 92-96 °C/15 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.), (Sdp. Lit.[68] (keine Angabe)).- IR (100% Film): 3030 (ν(C-H)olefin.), 2970 und 2940 und 2870 (ν(C-H)aliph.), 1690 (ν(C=O)), 1625 (ν(C=C)), 1470 und 1405 (δ(C-H)), 985 und 960 (γ(C-H)-CH=CH$_2$), cm^{-1}. - ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.98 (t, J= 6Hz, 3H, -CH$_3$), 1.05-2.0 (m, 14H, -(CH$_2$)$_7$-), 2.60 (t, J= 7Hz, 2H, -CH$_2$-(CO)-), 5.68-5.98 (m, 1H, Olefin-H), 6.02-6.70 (m, 2H, Olefin-H) ppm.- MS (70 eV): m/e = 182 (M^+), 153 (M^+- C_2H_5), 139 (M^+- C_3H_7), 125, 123 (M^+-C_4H_9), 111 (M^+- C_5H_{11}), 97 (M^+- C_6H_{13}), 83 (M^+- C_7H_{15}), 70 (M^+- H_2C=CH-C_6H_{13}, McLafferty), 55 (70 - CH_3).-

$C_{12}H_{22}O$ (182.3) Ber. C 79.06 H 12.16
Gef. C 78.99 H 11.81

3.14.3. 13-Eicosin-10-on 116b [60) 61) 67)]

2.19 g (12.0 mmol) 1-Dodecen-3-on 114b, 2.64 g (24.0 mmol) 1-Octin, 8.89 mL (24.0 mmol) einer 2.7-molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan und 24.0 mL (24.0 mmol) einer 1.0-molaren Lösung von Diethylaluminiumchlorid, ebenfalls in Hexan, werden analog zu Vorschrift 3.13.3. umgesetzt.
Ausbeute: 1.82 g (5.2 mmol), (52%, 116b. Farbloses Öl, das nach einiger Zeit kristallisiert. Smp.28-29 °C. Sdp. 100-105 °C/0.01 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.), (Sdp. Lit.[61] 161-162 °C/0.65 Torr, wache

-artige Festsubstanz).- IR (100% Film): 2940 und 2910 und 2840 (ν (C-H)), 1710 (ν(C=O)), 1470 und 1415 und 1380 (δ(C-H)), 715 cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, J= 6Hz, 6H, 2 -CH_3), 1.07-1.92 (m, 22H, 11 -CH_2-), 1.95-2.80 (m, 8H, -CH_2-C≡C-(CH_2)$_2$-(CO)-CH_2-) ppm.- MS (70 eV): m/e = 292 (M^+), 277 (M^+- CH_3), 263 (M^+- C_2H_5), 249 (M^+- C_3H_7), 235 (M^+- C_4H_9), 221 (M^+- C_5H_{11}), 207 (M^+- C_6H_{13}), 193 (M^+- C_7H_{15}), 179 (M^+- C_8H_{17}), 165 (M^+- C_9H_{19}), 125 (M^+- HC≡C-C_6H_{13}, - C_4H_9), 111 (125 - CH_2), 110 (HC≡C-$C_6H_7^+$).-

$C_{20}H_{26}O$ (292.5)	Ber.	C	82.12	H	12.40
	Gef.	C	82.01	H	12.13

3.14.4. (Z)-13.-Eicosen-10-on 117b [60)-66)]

Bei der partiellen Hydrierung von 585 mg (2.0 mmol) 13.-Eicosin-10-on 116b analog zu Vorschrift 3.13.4. erhält man 471 mg (1.6 mmol) (80%) 117b. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 92-95 °C/0.01 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.),(Sdp. Lit.[61)] 135-140 °C/0.45 Torr).- IR (100% Film): 3020 (ν(C-H)olefin.), 2960 und 2940 und 2860 (ν(C-H)aliph.), 1725 (ν (C=O)), 1470 und 1410 und 1370 (δ(C-H)), 1080, 720 (o.o.p.(Z-CH=CH)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.90 (t, J= 6Hz, 6H, 2 -CH_3), 1.07 -1.80 (m, 22H, 11 -CH_2-), 1.80-2.65 (m, 8H, -CH_2-CH=CH-(CH_2)$_2$-(CO)- -CH_2-), 5.22-5.60 (m, 2H, -CH=CH-) ppm .- MS (70 eV): m/e = 294 (M^+), 276 (M^+- H_2O), 265 (M^+- C_2H_5), 251 (M^+- C_3H_7), 237 (M^+- C_4H_9), 223 (M^+- C_5H_{11}), 209 (M^+- C_6H_{13}), 195 (M^+- C_7H_{15}), 183 (M^+- CH=CH-C_6H_{13}), 182 (M^+- H_2C=CH-C_6H_{13}, McLafferty), 167 (182 - CH_3), 155 (183 - C_2H_4).-

$C_{20}H_{38}O$ (294.5)	Ber.	C	81.56	H	13.00
	Gef.	C	81.57	H	12.74

3.15. Synthese von (3S,6S)- und (3S,6R)-3-Hydroxy-1,7-dioxaspiro[5.5]undecan 124a und 124b

3.15.1. 1,2,5,6-Di-O-Isopropyliden-D-Mannit 137 [77]

Zu einer Lösung von 120.0 g (880 mmol) wasserfreiem Zinkchlorid in 300 mL getrocknetem Aceton gibt man 20.0 g (110 mmol) feingepulverten D-Mannit und rührt bei Raumtemperatur bis dieser vollständig gelöst ist (ca. 2-3 h). Dann läßt man weitere 16 h stehen. Hierauf wird der Ansatz zu einer Lösung von 140 g Kaliumcarbonat in 140 mL Wasser gegossen, die mit 600 mL Ether überschichtet ist. Nach intensivem 30-minütigem Schütteln dekantiert man von den entstandenen Zinkcarbonatgranalien und wäscht diese noch zweimal mit je 200 mL Aceton/Ether (1:1) aus. Die vereinigten organischen Extrakte engt man am Rotationsverdampfer ein und trocknet den Rückstand im Ölpumpenvakuum bei 60-70 °C. In Abweichung von der Literaturvorschrift [77] kocht man das Rohprodukt einmal mit 100 mL Petrolether aus (wobei sich hauptsächlich das Nebenprodukt 1,2,3,4,5,6-Tri-O-Isopropyliden-D-Mannit löst) und trocknet den weißen festen Rückstand erneut. Ausbeute: 13.8 g (52.8 mmol) (48%) 137. Weiße Festsubstanz. Smp. (einer aus Wasser umkristallisierten Probe) 120 °C (Smp. Lit.[77] 122 °C).-

3.15.2. D-Isopropylidenglycerinaldehyd 138 [77]

5.24 g (20.0 mmol) 1,2,5,6-Di-O-Isopropyliden-D-Mannit 137 werden unter Stickstoffschutz in 100 mL trockenem Benzol suspendiert und unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur mit 8.87 g (20.0 mmol) Blei-IV-acetat versetzt. Nach 2 h Rühren, während derer man den klumpigen Bleisalzniederschlag gelegentlich zerstößt, wird festes Kaliumcarbonat zugesetzt, filtriert und der Rückstand noch zweimal mit je 100 mL Benzol ausgezogen. Von den vereinigten Extrakten wird das Solvens bei ca. 25 Torr über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert und das zurückbleibende Rohprodukt einer Kugelrohrdestillation unterworfen.

Der Aldehyd muß unmittelbar weiterverwendet werden.
Ausbeute: 2.81 g (21.6 mmol) (54%) 138. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 63-67 °C/13 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.), (Sdp. Lit.[77] 35-42 °C/ 8-11 Torr).- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.45 (s, 3H, -C$\underline{H}_3$), 1.50 (s, 3H, -C$\underline{H}_3$), 3.95-4.60 (m, 3H, -O-C$\underline{H}_2$-C$\underline{H}$(CHO)-O-), 9.75 (d, J= 2Hz, 1H, -C$\underline{H}$O) ppm.-

3.15.3. 5-(Tetrahydro-2'-pyranyloxy)pentanoylmethylentriphenylphosphoran 136

7.70 g (40.0 mmol) 4-(Tetrahydro-2'-pyranyloxy)butylchlorid (siehe Vorschrift 3.4.1.), 0.97 g (40.0 mmol) Magnesiumspäne, 4.65 g (40.0 mmol) Tetramethylethylendiamin und 9.06 g (30.0 mmol) Ketenylidentriphenylphosphoran 34 werden nach der allgemeinen Vorschrift 3.6. (Variante B2) umgesetzt. Abweichend hiervon ist die abschließende Säulenchromatographie: Kieselgel 60, Säulenhöhe 25 cm, 2 Säulenlängen Ether/Dichlormethan (1:1) eluieren Verunreinigungen, Methanol/Ether (1:1) das Produkt. Letzteres wird zur vollständigen Entfernung von Methanol in Dichlormethan aufgenommen und mit Calciumchlorid 1 h getrocknet. Danach dampft man am Rotationsverdampfer ein und entfernt Lösungsmittelreste im Ölpumpenvakuum.
Ausbeute: 7.87 g (12.0 mmol) (57%) 136. Zähes gelbes Öl.- IR (100% Film): 3040 (ν(C-H)arom.), 2920 und 2850 (ν(C-H)aliph.), 1530 (ν(C=O)), 1425, 1380, 1120, 1100, 1065 und 1020 (ν(C-O-C)), 860, 735 und 705 und 680 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.25-2.0 (m, 10H, 5 -C$\underline{H}_2$-), 2.36 (t, J= 6Hz, 2H, -C$\underline{H}_2$-(CO)-), 3.15-4.20 (m, 5H, 2 -C$\underline{H}_2$-O-, P=C$\underline{H}$-(CO)-), 4.60 (s, breit, 1H, -O-C$\underline{H}$-O-), 7.0-8.0 (m, 15H, Aromaten-$\underline{H}$) ppm.-

3.15.4. (2S,2'rac)-(+)-1,2-(Isopropylidendioxy)-9-(Tetrahydro-2'-pyranyloxy)-(E)-3.-nonen-5-on 139

7.68 g (16.7 mmol) 5-(Tetrahydro-2'-pyranyloxy)pentanoylmethylentriphenylphosphoran 136 und 2.17 g (16.7 mmol) D-Isopropylidenglycerinaldehyd 138 werden nach der allgemeinen Vorschrift 3.7. umgesetzt (Abweichung: 4 h Reaktionsdauer). Bei der abschließenden Kugelrohrdestillation setzt man festes Kaliumcarbonat zu.
Ausbeute: 3.23 g (10.4 mmol) (62%) 139. Farbloses Öl. Sdp. 110-115 °C/0.01 Torr (Kugelrohr,Luftbadtemp.).- $[\alpha]_D^{20}$ = +18.3° (c = 2.04, CH_2Cl_2).- IR (100% Film): 3000 (ν(C-H)olefin.), 2950 und 2880 (ν(C-H) aliph.), 1685 (ν(C=O)), 1640 (ν(C=C)), 1460 und 1380 (δ(C-H)), 1260 und 1215 und 1166 und 1140 und 1120 und 1070 und 1040 (ν(C-O-C)), 985 (o.o.p.(E-CH=CH)), 910, 870, 820 cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.43 (s, 3H, $-CH_3$), 1.46 (s, 3H, $-CH_3$), 1.50-2.00 (m, 10H, 5 $-CH_2-$), 2.63 (t, J= 7Hz, 2H, $-CH_2-(CO)-$), 3.30-4.40 (m, 6H, 3 $-CH_2-O-$), 4.50 -4.90 (m, 2H, -O-CH-O-, -O-CH-CH=CH-), ABX-System: A-Teilspektrum: δ_A= 6.38 (d, J_{AB}= 16Hz, $1H^A$, $-CH^B=CH^A-(CO)-$), B-Teilspektrum: δ_B= 6.74 (dxd, J_{AB}= 16Hz, J_{BX}= 5Hz, $1H^B$, $-O-CH^X-CH^B=CH^A-(CO)-$) ppm.- ^{13}C-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 199.82 (C=O), 142.09 und 130.04 (-CH=CH-), 110.14 und 98.80 (-O-CH-O-, $-O-C(CH_3)_2-O-$), 75.13 und 68.83 und 67.07 und 62.31 (-O-CH-CH=CH-, 3 $-CH_2-O-$), 40.44 ($-CH_2-(CO)-$), 30.70 und 29.15 und 26.45 und 25.69 und 25.42 (5 $-CH_2-$), 20.78 und 19.63 ($-O-C(CH_3)_2-O-$) ppm.- MS (70 eV): m/e = 312 (M^+), 297 ($M^+ - CH_3$), 211 ($M^+ - C_5H_9O_2$), 210 ($M^+ - C_5H_8O$, $- H_2O$), 153 (211 - C_3H_6O), 111 (153 - C_3H_6), 101 ($C_5H_9O_2^+$).-

$C_{17}H_{28}O_5$ (312.4)	Ber.	C	65.36	H	9.03
	Gef.	C	65.67	H	8.79

3.15.5. (2S,2'rac)-(+)-1,2-(Isopropylidendioxy)-9-(tetrahydro-2'-pyranyloxy)-nonan-5-on 140 [59]

3.12 g (10.0 mmol) (2S,2'rac)-(+)-1,2-(Isopropylidendioxy)-9-(tetra-

hydro-2'-pyranyloxy)-(E)-3.-nonen-5-on 139, 1.72 g (12.0 mmol) wasserfreies Kupfer-I-bromid und 3.53 mL (12.0 mmol) einer 3.4-molaren Lösung von Natrium-bis-[2-(methoxy)-ethoxy]-aluminiumdihydrid 102 in Toluol werden nach Vorschrift 3.11.5. umgesetzt. Bei der Kugelrohrdestillation setzt man eine Spatelspitze fester Pottasche zu. Ausbeute: 2.26 g (7,2 mmol) (72%) 140. Farbloses Öl. Sdp. 110-114 °C/0.01 Torr (Kugelrohrdestillation, Luftbadtemp.).- $[\alpha]_D^{20}$ = + 3.9° (c = 2.5, CH_2Cl_2).- IR (100% Film): 2980 und 2930 und 2860 (ν(C-H)), 1710 (ν(C=O)), 1450 und 1370 (δ(C-H)), 1260 und 1200 und 1155 und 1135 und 1120 und 1060 und 1030 (ν(C-O-C)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.35 (s, 3H, -CH_3), 1.40 (s, 3H, -CH_3), 1.50-2.10 (m, 12H, 6 -CH_2-), 2.30-2.78 (m, 4H, -CH_2-(CO)-CH_2-), 3.25-4.30 (m, 7H, 3 -CH_2-O-, -O-$\dot{C}H$-), 4.57 (s, breit, 1H, -O-$\dot{C}H$-O-) ppm.- MS (70 eV): m/e = 314 (M^+), 299 (M^+- CH_3), 215 (299 - C_5H_8O), 213 (M^+- $C_5H_9O_2$); 171 (213 - C_3H_6), 155 (213 - C_3H_6O).-

$C_{17}H_{30}O_5$ (314.4)	Ber.	C	64.94	H	9.62
	Gef.	C	64.68	H	9.79

3.15.6. (3S,6S)- und (3S,6R)-3-Hydroxy-1,7-dioxa-spiro[5.5]undecan 124a und 124b [74) 75)]

2.20 g (7.0 mmol) (2S,2'rac)-(+)-1,2-(Isopropylidendioxy)-9-(tetrahydro-2'-pyranyloxy)-nonan-5-on 140 werden in 15 mL Methanol gelöst, mit 10 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann zieht man das Solvens ab, nimmt in 50 mL Ether auf und trocknet über Magnesiumsulfat/Pottasche. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand einer Kugelrohrdestillation unterworfen: Man erhält 905 mg (5.3 mmol) (75%) eines Gemischs (Sdp. 50-60 °C/0.01 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.)), das die folgenden vier Produktisomeren zu annähernd gleichen Teilen enthält (Kapillar-GC): (2S,5S)- und (2S,5R)-2-(Hydroxymethyl)-1,6-dioxa-spiro[4.5]decan 134a und 134b sowie die gewünschten Diastereoisomere (3S,6S)- und (3S,6R)-3-Hydroxy-1,7-dioxa-spiro[5.5]undecan

124a und 124b. Bei der Auftrennung dieser Mischung durch präparative Mitteldruckchromatographie (Druck: 15 bar; Säulenlänge 50 cm; Säulenfüllung: LiChroprep. Si 60 (15-25 µm); Laufmittel: Petrolether/Essigester/Methanol 4:2:0.3) eluieren die Isomere in der Reihenfolge 1), 2): 134a, 134b; 3): (3S,6S)-124a; 4): (3S,6R)-124b (eine vollständige Trennung und Konfigurationszuordnung von 134a und 134b erfolgte nicht). Durch zwei aufeinanderfolgende Chromatographieläufe werden 124a und 124b soweit angereichert, daß der Anteil des jeweils anderen Diastereomeren kleiner als 2% ist.
Nach der Chromatographie destilliert man beide Diastereoisomere erneut im Kugelrohr.

(3S,6S)-3-Hydroxy-1,7-dioxa-spiro[5.5]undecan 124a:

Ausbeute: 150 mg (0.9 mmol) (16% bezogen auf eingesetztes Gemisch). Farbloses Öl, das nach einiger Zeit kristallisiert. Sdp. 54-56 °C/0.015 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.). Smp. 95-97 °C (Smp. Lit.[74) 75)] 98.5-99 °C).- $[\alpha]_D^{20}$ = +90.5° (c = 4.79, CH_2Cl_2), +114.9° (c = 0.35, Ether), (Lit.[74]) $[\alpha]_D^{22.5}$ = +115° (c = 0.92, Ether)).- IR (100% Film): 3400 (ν(O-H)), 2940 und 2870 (ν(C-H)), 1450 und 1380 (δ(C-H)), 1225, 1170 und 1090 und 1060 und 1025 und 1010 (ν(C-O-C)), 975, 885, 790 cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (400MHz, C_6D_6): δ = 1.19 (dxm, J= 13Hz, 1H), 1.23-1.45 (m, 4H), 1.48-1.68 (m, 3H), 1.77-1.97 (m, 2H) (insgesamt 10H, H_f-H_o), 1.23-1.68 (breit, 1H, OH), 3.37 (t, J_{ca}= J_{cb}= 9.3Hz, 1H, H_c), 3.40-3.50 (m, 2H, vermutlich H_a, H_e), 3.52-3.61 (m, 2H, vermutlich H_d, H_b) ppm.- (die Buchstabenindices beziehen sich auf Abb.16, S.49).- MS (aus GC/MS): m/e = 172 (M^+), 142 (M^+- CH_2O), 117, 114 (142 - C_2H_4), 101, 98 (142 - H_2O, - C_2H_2).-

$C_9H_{16}O_3$ (172.2)	Ber.	C	62.77	H	9.36
	Gef.	C	62.54	H	9.41

(3S,6R)-3-Hydroxy-1,7-dioxa-spiro[5.5]undecan 124b

Ausbeute: 93 mg (0.54 mmol) (10% bezogen auf eingesetztes Gemisch). Farbloses Öl. Sdp. 50-52 °C/0.015 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.),

(Sdp. Lit.[74] 72-76 °C/0.05 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.)).- $[\alpha]_D^{20}$ = -135° (c = 1.0, CH_2Cl_2), (Lit.[74) 75)] $[\alpha]_D^{21.5}$ = -129° (c = 0.93, Ether).- IR (100% Film): 3410 (ν(O-H)), 2940 und 2880 (ν(C-H)), 1440 und 1375 (δ(C-H)), 1235, 1180, 1170, 1110 und 1085 und 1070 und 1050 (ν(C-O-C)), 990, 960, 940, 880, 800, 730 cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (400MHz, C_6D_6): δ = 1.06 (dxm, J_{gf}= 13.1 Hz, 1H, $\underline{H}_g$), 1.12 (txd, J_{jk}= J_{jh}= 13.1 Hz, J_{ji} = 5.3 Hz, 1H, $\underline{H}_j$), 1.16-1.29 (m, 3H, $\underline{H}_i$, $\underline{H}_f$, $\underline{H}_m$), 1.36 (dxm, J_{on}= 13.1 Hz, 1H, $\underline{H}_o$), 1.45 (dxm, J_{kj}= 13.1 Hz, 1H, $\underline{H}_k$), 1.31-1.5 (breit, 1H, -O$\underline{H}$), 1.58 (txd, J_{lm}= J_{ln}= 13.1 Hz, J_{lo}= 5.3 Hz, 1H, $\underline{H}_l$), 1.76 (qxt, J_{hi}= J_{hj}= J_{hf}= 13.1 Hz, J_{hk}= J_{hg}= 4 Hz, 1H, $\underline{H}_h$), 1.84 (txdxd, J_{no}= J_{nl}= 13.1 Hz, J_{nm}= 5.3 Hz, J_{na}= 2Hz, 1H, $\underline{H}_n$), 3.24 (dxt, J_{bc}= 11.4 Hz, J_{ba}= J_{bo}= 2.6 Hz, 1H, $\underline{H}_b$), 3.28 (m, 1H, $\underline{H}_a$), 3.32 (dxdxt, J_{ed}= 11.4 Hz, J_{eg} oder J_{ef}= 5.3 Hz, J_{eg} oder J_{ef}= J_{ei}= 1.8 Hz, 1H, $\underline{H}_e$), 3.38 (txd, J_{de}= J_{df}= 11.4 Hz, J_{dg}= 2.6 Hz, 1H, $\underline{H}_d$), 3.47 (dxd, J_{cb}= 11.4 Hz, J_{ca}= 1.8 Hz, 1H, $\underline{H}_c$) ppm (die Buchstabenindices beziehen sich auf die Abb.15, S.48).- MS (aus GC/MS): m/e = 172 (M^+), 142 (M^+- CH_2O), 117, 114 (142 - C_2H_4), 101, 98 (142 - H_2O, - C_2H_2).-

$C_9H_{16}O_3$ (172.2)	Ber.	C	62.77	H	9.36
	Gef.	C	62.86	H	9.51

3.16. Darstellung von Natrium-cyanomethylentriphenylphosphoran 142

3.16.1. Cyanomethyltriphenylphosphoniumchlorid [129) 130)]

Man erhitzt 74.5 g (1.00 mol) Chloracetonitril und 262.3 g (1.00 mol) Triphenylphosphan in 500 mL Essigester 10 h am Rückfluß. Das ausgefallene Phosphoniumsalz wird abgesaugt, mit Benzol sowie Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.
Ausbeute: 289.6 g (0.86 mol) (86%). Smp. 277 °C (Smp. Lit. [129)] 278-279 °C).

3.16.2. Cyanomethylentriphenylphosphoran 141 [129)]

252.6 g (0.75 mol) Cyanomethyltriphenylphosphoniumchlorid werden in der erforderlichen Menge Wasser gelöst (ca. 4 L) und die Lösung von geringfügigen unlöslichen Rückständen filtriert. Nach Unterschichten mit 1 L Dichlormethan tropft man in das stark turbinierte Zweiphasensystem 30 g (0.75 mol) Natriumhydroxid in 200 mL Wasser, wobei der pH-Wert 7.5 nicht überschritten werden soll (gegebenenfalls Zutropfen vorzeitig beenden!). Dann wird die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Solvens am Rotationsverdampfer abgezogen. Zur vollständigen Abtrennung des als Nebenprodukt gebildeten Triphenylphosphanoxids nimmt man den trockenen Rückstand erneut in Dichlormethan auf (1 L je 250 g) und versetzt die Lösung mit dem gleichen Volumen Ether. Die daraufhin einsetzende Kristallisation vervollständigt sich bei -20 °C. Das Produkt wird unter Stickstoffschutz aufbewahrt.
Ausbeute: 162.5 g (0.54 mol) (72%) 141. Smp. 193-194 °C (Smp. Lit.[129)] 195-196 °C; Lit.[131)] 186-187 °C).-

3.16.3. Natrium-cyanomethylentriphenylphosphoran 142

Unter Stickstoffschutz werden 6.02 g (20.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141 und 3.67 g (20.0 mmol) Natrium-bis-(trimethylsilyl)amid 61 [126] (im folgenden als "Silazid" bezeichnet) in 100 mL wasserfreiem Benzol gerührt, bis eine klare orangegelbe Lösung entstanden ist (ca. 1 h). Diese kann für weitere Umsetzungen unmittelbar verwendet werden.

Für spektroskopische Untersuchungen zieht man das Solvens ab und trocknet den äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Rückstand bei 30-40 °C längere Zeit im Ölpumpenvakuum. Das so erhaltene Natrium-cyanomethylentriphenylphosphoran 142 hält jedoch Reste an Bis-(trimethylsilyl)amin außerordentlich hartnäckig fest und kann von diesen auch durch mehrfaches Waschen mit absolutem Hexan nicht befreit werden.

IR-Spektren von 142 werden in abgeglichenen Lösungsmittelküvetten unter Verwendung von absolutem THF oder Benzol aufgenommen. Ebenso kann die durch Verreiben von 142 mit wenig Benzol erhaltene Paste unter Stickstoffschutz zwischen zwei Kaliumbromidplatten gebracht und vermessen werden.

Für Kernresonanzspektren verwendet man unter Schutzgasatmosphäre abgefüllte Lösungen von 142 in Deuterobenzol bzw. d_8-Toluol.

IR (THF bzw. C_6H_6 bzw. C_6H_6/KBr): 2000 (ν(C=C=N$^-$)) cm^{-1}.-

^{31}P-NMR (100MHz, C_6D_6): δ = +2.5 ppm.-

^{13}C-NMR (400MHz, C_6D_6, 25 °C): δ = +6.60 (s, breit, P=<u>C</u>=C=N$^-$) ppm.-

^{13}C-NMR (400MHz, d_8-Toluol, -60 °C): δ = +6.60 (d, J^1_{P-C} = 94.6 Hz, P=<u>C</u>=C=N$^-$) ppm.-

3.17. 1-Cyanoalkylidentriphenylphosphorane 151 durch Alkylierung von Natrium-cyanomethylentriphenylphosphoran 142

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer nach 3.16.3. dargestellten Lösung von Natrium-cyanomethylentriphenylphosphoran 142 in Benzol (50 mL je 10.0 mmol) tropft man unter Kühlung die äquimolare Menge des

entsprechenden Alkylhalogenids unverdünnt zu und läßt anschließend 20 h bei Raumtemperatur rühren. Nach Abfritten vom anorganischen Niederschlag wird das Lösungsmittel abgezogen, der (meist ölige) Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und wie im einzelnen beschrieben kristallisiert. Alle 1-Cyanoalkylidentriphenylphosphorane 151 zersetzen sich bei längerem Aufbewahren an der Luft.

3.17.1. 1-Cyano-2-phenylethylidentriphenylphosphoran 151a

6.02 g (20.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 3.67 g (20.0 mmol) Silazid 61 und 2.53 g (20.0 mmol) Benzylchlorid 150a ergeben ein öliges Rohprodukt, das bei Verreiben mit wenig Essigester kristallisiert. Nach Absaugen und Waschen mit Ether werden die Kristalle im Ölpumpenvakuum getrocknet.
Ausbeute: 5.79 g (14.8 mmol) (74%) 151a. Gelbe Kristalle. Smp. 124 °C.- IR (KBr): 3080 und 3050 (ν(C-H)arom.), 2940 (ν(C-H)aliph.), 2140 (ν(C≡N)), 1505 und 1495 und 1450 (ν(C=C)arom.), 1120 (ν(C-P)), 760 und 720 und 700 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 3.23 (d, J^3_{P-H} = 16Hz, 2H, $-CH_2-$), 7.17 (s, 5H, $-CH_2-C_6H_5$), 7.30-7.90 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 26.18 ppm.- MS (70 eV): m/e = 391 (M^+), 390 (M^+- H), 314 (M^+- C_6H_5).-

$C_{27}H_{22}NP$ (391.5)	Ber.	C	82.84	H	5.66	N	3.57
	Gef.	C	82.49	H	5.66	N	3.43

3.17.2. 1-Cyano-3.-butenylidentriphenylphosphoran 151b

Das aus 6.02 g (20.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 3.67 g (20.0 mmol) Silazid 61 und 2.41 g (20.0 mmol) Allylbromid 150b erhaltene ölige Rohprodukt wird in 40 mL Essigester aufgenommen und mit 80 mL Hexan versetzt. Das Produkt kristallisiert dann bei

-20 °C aus.
Ausbeute: 4.91 g (14.4 mmol) (72%) 151b. Orange-braune Kristalle. Smp. 101-102 °C.- IR (KBr): 3060 und 3040 (ν(C-H)arom., olefin.), 2890 (ν(C-H)aliph.), 2110 (ν(C≡N)), 1470 und 1420 (ν(C=C)arom.), 1090 (ν(C-P)), 750 und 710 und 680 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 2.68 (dxd, J^{3}_{P-H}= 14Hz, J^{3}_{H-H}= 6Hz, 2H, $-CH_2$), 4.75-5.20 (m, 2H, $-CH=CH_2$), 6.58-6.82 (m, 1H, $-CH=CH_2$), 7.30-8.0 (m, 15H, Aromaten-H).- ^{31}P-NMR(100MHz, $CDCl_3$): δ = 25.82 ppm.- MS (70 eV): m/e = 341 (M^+), 340 (M^+- H), 314 (M^+- C_2H_3).-

$C_{23}H_{26}NP$ (341.4)	Ber.	C	80.92	H	5.90	N 4.10
	Gef.	C	80.22	H	6.12	N 4.09

3.17.3. 1-Cyanoethylidentriphenylphosphoran 151c [78]

3.01 g (10.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 1.83 g (10.0 mmol) Silazid 61 und 1.42 g (10.0 mmol) Methyliodid 150c (Methode A) bzw. 1.64 g (10.0 mmol) Trifluormethansulfonsäure-methylester 150c' (Methode B) ergeben ein festes Rohprodukt, das wie unter 3.17.2. aus Essigester/Hexan umkristallisiert wird.
Ausbeute: 2.93 g (9.3 mmol) (93%) (Methode A) bzw. 2.71 g (8.6 mmol) (86%) (Methode B) 151c. Gelbe Kristalle. Smp. 171-172 °C (Smp. Lit.[78] 172-173 °C).- IR (KBr): 3060 (ν(C-H)arom.), 2920 und 2850 (ν(C-H)aliphat.), 2120 (ν(C≡N)), 1460 und 1430 (ν(C=C)arom.), 1100 (ν(P-C)), 750, 715 und 700 und 685 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.23 (d, J^{3}_{P-H}= 13Hz, 3H, $-CH_3$), 7.30-7.95 (m, 15H, Aromaten-H).- ^{31}P-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 26.08 ppm.- MS (70 eV): m/e = 315 (M^+), 314 (M^+- H), 300 (M^+- CH_3).-

$C_{21}H_{18}NP$ (315.4)	Ber.	C	79.98	H	5.75	N 4.44
	Gef.	C	80.08	H	5.95	N 4.73

3.17.4. 1-Cyanopentylidentriphenylphosphoran 151d

Das aus 6.02 g (20.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 3.67 g (20.0 mmol) Silazid 61 und 3.68 g (20.0 mmol) n-Butyliodid 150d erhaltene ölige Rohprodukt wird wie unter 3.17.2. aus Essigester/Hexan umkristallisiert.
Ausbeute: 5.57 g (15.6 mmol) (78%) 151d. Zitronengelbe Kristalle. Smp. 71-72 °C.- IR (KBr): 3040 (ν(C-H)arom.), 2940 und 2905 und 2840 (ν(C-H)aliph.), 2105 (ν(C≡N)), 1475 und 1425 (ν(C=C)arom.), 1090 (ν(C-P)), 747 und 705 und 680 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.78 (t, 6Hz, 3H, $-CH_3$), 1.02-2.20 (m, 6H, $-(CH_2)_3-$), 7.30-7.95 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 25.31 ppm.- MS (70 eV): m/e = 357 (M^+), 336 (M^+- H), 314 (M^+- C_3H_7).-

$C_{24}H_{24}NP$ (357.4)	Ber.	C	80.65	H	6.77	N 3.92
	Gef.	C	80.36	H	6.72	N 3.72

3.17.5. 1-Cyano-2-(trimethylsilyl)-ethylidentriphenylphosphoran 151e

In Abweichung von der allgemeinen Vorschrift läßt man 20 h bei 60-70 °C reagieren. 6.02 g (20.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 3.67 g (20.0 mmol) Silazid 61 und 2.45 g (20.0 mmol) (Chlormethyl)trimethylsilan 150e ergeben dann ein festes Rohprodukt, das aus Essigester/Hexan (1:1) umkristallisiert wird.
Ausbeute: 5.65 g (14.6 mmol) (73%) 151e. Gelbe Kristalle. Smp. 125-127 °C.- IR (KBr): 3080 (ν(C-H)arom.), 2960 und 2900 und 2840 und 2800 (ν(C-H)aliph.), 2130 (ν(C≡N)), 1485 und 1440 (ν(C=C)arom.), 1250 (δ(Si-CH_3)), 1100 (ν(C-P)), 850 (ν(C-Si)), 750 und 730 und 710 und 690 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.10 (s, 9H, $-Si(CH_3)_3$)), 1.15 (d, $^{3}J_{P-H}$= 10Hz, 2H, $-CH_2-$), 7.35-8.0 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 26.46 ppm.- MS (70 eV): m/e = 387 (M^+), 372 (M^+- CH_3), 314 (M^+- $SiMe_3$).-

$C_{24}H_{26}NPSi$ (387.5)	Ber.	C 74.38	H 6.76	N 3.61
	Gef.	C 74.11	H 6.59	N 3.32

3.17.6. 1-Cyano-6-(2',5'-dioxoyl)hexylidentriphenylphosphoran 151f

Im Gegensatz zur allgemeinen Vorschrift läßt man 3 d bei 40-50 °C reagieren. 3.01 g (10.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 1.83 g (10.0 mmol) Silazid 61 und 2.23 g (10.0 mmol) 2-(5'-Brompentyl)-1,3-dioxolan 90 (siehe Vorschrift 3.10.1.) ergeben 3.90 g (8.8 mmol) (88%) rohes 151f, das ohne Reinigung weiterverwendet wird. Zähes, gelbrotes Öl.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.95-2.20 (m, 10H, $-(CH_2)_5-$), 3.70-4.02 (m, 4H, $-O-(CH_2)_2-O-$), 4.79 (t, J= 4Hz, 1H, -O-CH-O-), 7.40-7.90 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.-

3.17.7. 1-Cyano-3-[5'-(dimethoxymethyl)-2'-oxoyl]-propylidentriphenylphosphoran 151g

Man läßt 3 d bei 40-50 °C reagieren. Aus 6.02 g (20.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphophoran 141, 3.67 g (20.0 mmol) Silazid 61 und 4.17 g (20.0 mmol) 2-(2'-Chlorethyl)-3-(dimethoxymethyl)-oxolan 150 f [132] erhält man ein öliges Rohprodukt, das wie in 3.17.2 aus Essigester/Hexan umkristallisiert wird. Das so erhaltene Ylid 151g (Ausbeute: 4.82 g (10.2 mmol) (51%) ist für die weitere Umsetzung hinreichend sauber, enthält jedoch noch Reste an Cyanomethylentriphenylphosphoran 141. Analysenreines 151g erhält man durch Digerieren von 1.4 g "Primärkristallisat" in 16 mL Essigester/Dichlormethan (10:1), Filtrieren, Versetzen des Filtrats mit 20 mL Hexan und erneute Kristallisation bei -20 °C.
Ockerfarbenes, mikrokristallines Pulver. Smp. 103-105 °C.- IR (KBr): 3060 (ν(C-H)arom.), 2990 und 2940 und 2840 (ν(C-H)aliph.), 2125 (ν

(C≡N)), 1475 und 1430 (ν(C=C)arom.), 1095 (ν(C-P)), 1055 und 1040 (ν (C-O)), 740 und 700 und 675 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.47-2.85 (m, 7H, 3 -CH_2-, -CH-), 3.33 (s, 6H, 2 -O-CH_3), 3.45-4.50 (m, 4H, -CH_2-O-, -CH-O, -CH$(OCH_3)_2$), 7.40-8.0 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 25.37 ppm.- MS (70 eV): m/e = 473 (M^+), 458 (M^+- CH_3), 442 (M^+- OCH_3), 414 (442 - C_2H_4), 398 (M^+- $CH(OMe)_2$), 314 (M^+- $C_8H_{15}O_3$), 300 (314 - CH_2).-

$C_{29}H_{32}NO_3P$ (473.6)	Ber.	C	73.55	H	6.81	N 2.96
	Gef.	C	74.17	H	6.45	N 3.14

3.18. Trimethylsilyl-cyanomethylentriphenylphosphoran 154

3.18.1. Durch Silylierung mit Trimethylchlorsilan 152

12.04 g (40.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 7.34 g (40.0 mmol) Silazid 61 und 4.35 g (40.0 mmol) Trimethylchlorsilan 152 werden nach der allgemeinen Vorschrift 3.17. umgesetzt. Das Rohprodukt löst man in 200 mL Essigester, versetzt mit 300 mL Hexan und überläßt es bei -20 °C der Kristallisation.
Ausbeute: 12.83 g (34.4 mmol) (86%) 154. Farblose Kristalle. Smp. 142-144 °C.- IR (KBr): 3060 (ν(C-H)arom.), 2960 und 2900 (ν(C-H) aliph.), 2120 (ν(C≡N)), 1485 und 1440 (ν(C=C)arom.), 1250 (δ(Si-CH_3)), 1140, 1100 (ν(C-P)), 1040, 830 (ν(C-Si)), 750 und 740 und 720 und 690 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = -0.09 (s, 9H, Si$(CH_3)_3$), 7.30-8.0 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 25.27 ppm.- MS (70 eV): m/e = 373 (M^+), 358 (M^+- CH_3), 300 (M^+- $SiMe_3$).-

$C_{23}H_{24}NPSi$ (373.5)	Ber.	C	73.96	H	6.48	N 3.75
	Gef.	C	73.87	H	6.69	N 3.68

3.18.2. Durch Silylierung mit Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester 153

3.01 g (10.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 1.83 g (10.0 mmol) Silazid 61 und 2.22 g (10.0 mmol) Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester 153 werden gemäß Vorschrift 3.17. umgesetzt und das Rohprodukt wie in 3.18.1. umkristallisiert.
Ausbeute: 2.95 g (7.9 mmol) (79%) 154.

3.19. Brom-cyanomethylentriphenylphosphoran 155 [84]

6.02 g (20.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 3.67 g (20.0 mmol) Silazid 61 und 3.20 g (20.0 mmol) Brom werden nach Vorschrift 3.17. umgesetzt und das ölige Rohprodukt aus Essigester umkristallisiert.
Ausbeute: 6.46 g (17.0 mmol) (85%) 155. Dunkle Nadeln. Smp. 164 °C (Smp. Lit.[84] 162.5-164.5 °C).- IR (KBr): 3040 (ν(C-H)arom.), 2120 (ν(C≡N)), 1470 und 1420 (ν(C=C)arom.), 1180, 1095 (ν(C-P)), 740 und 705 und 675 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 7.30-8.0 (m, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 21.96 ppm.- MS (70 eV): m/e = 381/379 (M^+), 380/378 (M^+- H), 300 (M^+- Br).-

$C_{20}H_{15}BrNP$ (380.2)	Ber.	C	63.18	H	3.98	N	3.68
	Gef.	C	62.67	H	4.15	N	3.33

3.20. α-Verzweigte, α,β-ungesättigte Nitrile 156 durch Carbonylolefinierung von 1-Cyano-alkylidentriphenylphosphoranen 151

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Unter Stickstoffschutz erhitzt man 10.0 mmol 1-Cyano-alkylidentriphenylphosphoran 151 und 10.0 mmol Al-

dehyd in 50 mL absolutem Dichlormethan 24 h am Rückfluß. Dann wird das Solvens abgezogen, der Rückstand dreimal mit je 50 mL Ether/Hexan (1:1) ausgekocht und die vereinigten Extrakte über eine Kieselgelsäule filtriert (Kieselgel 60). Nach Eindampfen des Eluats reinigt man den Rückstand durch (Kugelrohr-)Destillation.

3.20.1. 2-(Phenylmethyl)-2.,4.-octadiensäurenitril 156a

3.91 g (10.0 mmol) 1-Cyano-2-phenyl-ethylidentriphenylphosphoran 151a und 0.98 g (10.0 mmol) (E)-2.-Hexenal 80e ergeben 0.87 g (4.1 mmol) (41%) 156a. Blaßgelbe Flüssigkeit. Sdp. 103-105 °C/0.01 Torr.- IR (100% Film): 3100 und 3070 und 3040 (ν(C-H)arom., olefin.), 2970 und 2940 und 2880 (ν(C-H)aliph.), 2210 (ν(C≡N)), 1640 und 1610 (ν (C=C)), 1500 (ν(C=C)arom.), 1455 (δ(C-H)), 970 (o.o.p.(E-CH=CH)), 730 und 690 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.10 (t, J= 6Hz, 3H, $-CH_3$), 1.15-1.90 (m, 2H, $-CH_2-CH_3$), 2.21 (q, J= 6Hz, 2H, $-CH_2-CH=$), 3.63 (s, 2H, $C_6H_5-CH_2-C(CN)=CH-$), 5.73 -7.02 (m, 3H, Olefin-H), 7.30 (s, 5H, $-C_6H_5$) ppm.- MS (70 eV): m/e = 211 (M^+), 210 (M^+- H), 196 (M^+- CH_3), 182 (M^+- C_2H_5), 170 (196 - CN), 168 (M^+ - C_3H_7), 154 (182 - CN), 142 (168 - C_2H_2), 115 (142 - HCN), 91 ($C_6H_5-CH_2^+$).- GC (Kapillarsäule): 85% E,E-Isomer, 14% Z,E-Isomer.-

$C_{15}H_{17}N$ (211.3)	Ber.	C	85.26	H	8.11	N 6.63
	Gef.	C	85.01	H	8.02	N 6.60

3.20.2. 2-(2'-Propenyl)-2.-hexensäurenitril 156b

Aus 3.41 g (10.0 mmol) 1-Cyano-3.-butenylidentriphenylphosphoran 151 b und 0.72 g (10.0 mmol) Butyraldehyd 80f erhält man 0.70 g (5.2 mmol) (52%) 156b. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 89 °C/15 Torr.- IR (100% Film): 3080 und 3000 (ν(C-H)olefin.), 2970 und 2920 und 2860

(ν(C-H)aliph.), 2205 (ν(C≡N)), 1635 (ν(C=C)), 1455 und 1425 und 1375 (δ(C-H)), 985 und 910 (o.o.p.(-CH=CH_2)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.93 (t, J= 6Hz, 3H, -CH_3), 1.15-1.87 (m, 2H, H_3C-CH_2-), 1.96-2.63 (m, 2H, -CH_2-CH=C(CN)-), 2.98 (d, J= 6Hz, 2H, H_2C=CH-CH_2-C(CN)=), 4.95-5.48 (m, 2H, -CH=CH_2), 5.50-6.20 (m, 1H, -CH=CH_2), 6.20 (t, J= 7Hz, 0.15H, -CH=C(CN)-, Z-Isomer), 6.45 (t, J= 7Hz, 0.75H, -CH=C(CN)-, E-Isomer) ppm.- MS (70 eV): m/e = 135 (M^+), 134 (M^+- H), 120 (M^+- CH_3), 106 (M^+- C_2H_5), 93 (120 - HCN), 92 (M^+- C_3H_7), 79 (106 - HCN).- GC (Kapillarsäule): 83% E-Isomer, 15% Z-Isomer.-

$C_9H_{13}N$ (135.2)	Ber.	C	79.95	H	9.69	N	10.36
	Gef.	C	79.83	H	9.62	N	10.43

3.20.3. 2-Methyl-2.-heptensäurenitril 156c

3.41 g (10.0 mmol) 1-Cyanoethylidentriphenylphosphoran 151c und 0.86 g (10.0 mmol) Valeraldehyd 80b ergeben 0.84 g (6.8 mmol) (68%) 156c. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 72-74 °C/15 Torr.- IR (100% Film): 3020 (ν(C-H)olefin.), 2940 und 2920 und 2860 (ν(C-H)aliph.), 2210 (ν(C≡N)), 1630 (ν(C=C)), 1450 und 1425 und 1370 (δ(C-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.92 (t, J= 6Hz, 3H, -CH_3), 1.13-1.80 (m, 4H, -(CH_2)$_2$-), 1.86 (s, breit, 3H, H_3C-C(CN)=CH-), 2.05-2.60 (m, 2H, -CH_2-CH=C(CN)-), 6.19 (t, J= 8Hz, 0.15H, Olefin-H, Z-Isomer), 6.38 (t, J= 8Hz, 0.75H, Olefin-H, E-Isomer) ppm.- MS (70 eV): m/e = 123 (M^+), 122 (M^+- H), 121 (M^+- H_2), 108 (M^+- CH_3), 96 (M^+- HCN), 94 (M^+- C_2H_5), 82 (108 - CN), 81 (108 - HCN), 68 (94 - CN).- GC (Kapillarsäule): 83% E-Isomer, 15% Z-Isomer.-

$C_8H_{13}N$ (123.2)	Ber.	C	77.99	H	10.64	N	11.37
	Gef.	C	77.85	H	10.77	N	11.28

3.20.4. 2-n-Butyl-zimtsäurenitril 156d

Aus 3.57 g (10.0 mmol) 1-Cyano-pentylidentriphenylphosphoran 151d und 1.06 g (10.0 mmol) Benzaldehyd 80c erhält man 1.19 g (6.4 mmol) (64%) 156d. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 75-76 °C/0.01 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.).- IR (100% Film): 3040 und 3020 ((C-H)arom., olefin.), 2945 und 2920 und 2860 ((C-H)aliph.), 2200 ((C≡N)), 1620 ((C=C)), 1490 ((C=C)arom.), 1465 und 1435 und 1370 ((C-H)), 1075, 1030, 920, 890, 750 und 690 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): = 0.91 (t, J= 6Hz, 3H, -CH_3), 1.15- 2.0 (m, 4H, -(CH_2)$_2$-), 2.20-2.70 (m, 2H, -CH_2-C(CN)=CH-), 6.94 (s, 0.13H, Olefin-H, Z-Isomer), 7.21 (s, 0.87H, Olefin-H, E-Isomer), 7.37 (s, 5H, C_6H_5) ppm.- MS (70 eV): m/e = 185 (M^+), 184 (M^+- H), 170 (M^+- CH_3), 156 (M^+- C_2H_5), 143 (170 - HCN), 142 (M^+- C_3H_7), 124 (156 - HCN), 116 (142 - CN), 115 (142 - HCN).- GC (Kapillarsäule): 84% E-Isomer, 13% Z-Isomer.-

$C_{13}H_{15}N$ (185.3)	Ber.	C	84.28	H	8.16	N 7.56
	Gef.	C	84.27	H	8.20	N 7.68

3.20.5. 2- (Trimethylsilyl)methyl -2.-heptensäurenitril 156e

In Abweichung von der allgemeinen Vorschrift erhitzt man 24 h in Benzol am Rückfluß. 3.88 g (10.0 mmol) 1-Cyano-2-(trimethylsilyl)-ethylidentriphenylphosphoran 151e und 0.86 g (10.0 mmol) Valeraldehyd 80b ergeben 1.54 g (7.9 mmol) (79%) 156e. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 85-89 °C/12 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.).- IR (100% Film): 3040 ((C-H)olefin.), 2980 und 2950 und 2920 und 2880 ((C-H)aliph.), 2220 ((C≡N)), 1630 ((C=C)), 1465 und 1420 ((C-H)), 1250 ((Si--CH_3)), 1160, 850 ((C-Si)), 690 cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): = 0.10 (s, 9H, Si(CH_3)$_3$), 0.90 (t, J= 6Hz, 3H, -CH_3), 1.13-1.48 (m, 4H, H_3C-(CH_2)$_2$-), 1.68 (s, 2H, -CH_2-Si(CH_3)$_3$), 1.85-2.60 (m, 2H, -CH_2--C(CN)=CH-), 5.94 (t, J= 8Hz, 0.4H, Olefin-H, Z-Isomer), 6.22 (t, J= 8Hz, 0.6H, Olefin-H, E-Isomer) ppm.- MS (70 eV): m/e = 195 (M^+), 194 (M^+- H), 180 (M^+- CH_3), 167 (194 - HCN), 166 (M^+- C_2H_5), 153 (180 -

- HCN), 152 (M^+- C_3H_7), 73 ($SiMe_3^+$).- GC (Kapillarsäule): 59% E-Isomer, 38% Z-Isomer.-

$C_{11}H_{21}NSi$ (195.4)	Ber.	C	67.62	H	10.83	N 7.17
	Gef.	C	67.62	H	10.83	N 6.97

3.20.6. 2-Brom-2.-decensäurenitril 156f

Man läßt abweichend von der allgemeinen Vorschrift 24 h in siedendem Benzol reagieren. 3.80 g (10.0 mmol) Bromcyanomethylentriphenylphosphoran 155 und 1.28 g (10.0 mmol) Octanal ergeben 1.08 g (4.7 mmol) (47%) 156f. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 74-78 °C/0.1 Torr.- IR (100% Film): 3040 (ν(C-H)olefin.), 2960 und 2925 und 2860 (ν(C-H)aliph.), 2225 (ν(C≡N)), 1430 (δ(C-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, J= 6Hz, 3H, -CH_3), 1.06- 1.80 (m, 10H, -$(CH_2)_5$-), 2.10-2.65 (m, 2H, -CH_2-CH=C(CN)-), 6.82 (t, J= 8Hz, 0.75H, Olefin-H, E-Isomer), 6.93 (t, J= 8Hz, 0.25H, Olefin-H, Z-Isomer) ppm.- MS (70 eV): m/e = 229/231 (M^+), 228/230 (M^+-H), 214/216 (M^+- CH_3), 200/202 (M^+- C_2H_5), 186/188 (M^+- C_3H_7), 172/174 (M^+- C_4H_9), 158/160 (M^+- C_5H_{11}), 150 (M^+ - Br), 145/147 (172/174 - HCN), 144/146 (M^+- C_6H_{13}), 122 (150 - C_2H_4), 108 (122 - CH_2), 94 (108 - CH_2).- GC (Kapillarsäule): 74% E-Isomer. 23% Z-Isomer.-

$C_{10}H_{16}NBr$ (230.2)	Ber.	C	52.19	H	7.01	N 6.09
	Gef.	C	52.37	H	7.22	N 5.88

3.20.7. 2-[Phenyl-(trimethylsilyloxy)-methyl]-zimtsäurenitril 159

Bei 24-stündigem Rückflussen in Benzol und Aufarbeitung gemäß der allgemeinen Vorschrift erhält man aus 3.73 g (10.0 mmol) Trimethylsilyl-cyanomethylentriphenylphosphoran 154 und 2.12 g (20.0 mmol)

Benzaldehyd 80c 1.04 g (3.4 mmol) (34%) 159. Farbloses Öl, das nach einiger Zeit wachsartig erstarrt. Sdp. 116-120 °C/0.01 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.).- IR (100% Film): 3100 und 3080 und 3040 (ν(C-H) arom., olefin.), 2970 und 2910 und 2880 (ν(C-H)aliph.), 2220 (ν(C≡N)), 1630 (ν(C=C)), 1495 und 1450 (ν(C=C)arom.), 1250 (δ(Si-CH_3)), 1085 und 1065 (ν(C-O-Si)), 840 (ν(C-Si)), 750 und 685 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.13 (s, 9H, -Si(CH_3)$_3$), 5.41 (s, 1H, C_6H_5-CH-O-), 7.29 (s, 1H, Olefin-H), 7.32-8.0 (m, 10H, 2 -C_6H_5) ppm.- MS (70 eV): m/e = 307 (M^+), 292 (M^+- CH_3), 201 (M^+- C_6H_5-CHO), 186 (201 - CH_3), 179 (C_6H_5-CH-O-SiMe_3^+), 159 (186 - HCN).-

$C_{19}H_{21}NOSi$ (307.5)	Ber.	C	74.22	H	6.88	N	4.56
	Gef.	C	74.44	H	7.07	N	4.82

3.21 Cyclische α,β-ungesättigte Nitrile

3.21.1. 1-Cycloheptenylnitril 162

3.86 g (8.7 mmol) rohes 1-Cyano-6-(2',5'-dioxoyl)-hexylidentriphenylphosphoran 151f (Vorschrift 3.17.6.) werden mit 87 mL (8.7 mmol) 0.1N Salzsäure und 5 mL THF versetzt und der pH-Wert mit weiterer Salzsäure auf 2 - 2.5 eingestellt. Nach 24 h Rühren bei 40-50 °C dekantiert man von den geringfügigen öligen Rückständen und extrahiert weitere Kohlenwasserstoffverunreinigungen mit 50 mL Ether. Dann wird die Lösung mit Kochsalz gesättigt, dreimal mit je 100 mL Dichlormethan ausgezogen und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum verbleiben 2.9 g (6.6 mmol) (76%) rohes 1-Cyano-7-Oxo-heptyltriphenylphosphoniumchlorid 160. Diese werden in 200 mL Dichlormethan aufgenommen, innerhalb von 12 h zu einer siedenden Lösung von 0.88 g (13.2 mmol) Imidazol in 250 mL Dichlormethan getropft und die Reaktionsmischung anschließend noch weitere 2 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen filtriert man vom ausgefallenen Imidazolhydrochlorid ab und engt das Filtrat am Rotationsverdampfer ein.

Der Rückstand wird dreimal mit je 50 mL Hexan/Ether (1:1) ausgekocht und die Extrakte über eine Kieselgelsäule filtriert. Das Eluat wird eingedampft und das verbleibende Rohprodukt destillativ gereinigt. Ausbeute: 416 mg (3.4 mmol) (52% bezogen auf rohes 160) 162. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 95 °C/15 Torr.- IR (100% Film): 3030 (ν(C-H) olefin.), 2920 und 2840 (ν(C-H)aliph.), 2200 (ν(C≡N)), 1625 (ν(C=C)), 1440 (δ(C-H)), 855 cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.30-2.05 (m, 6H, -(CH_2)$_4$-), 2.13-2.65 (m, 4H, -CH_2-C(CN)=CH-CH_2-), 6.80 (t, J= 6 Hz, 1H, Olefin-H) ppm.- MS (70 eV): m/e = 121 (M^+), 120 (M^+- H), 106 (120 - CH_2), 93 (M^+- C_2H_4), 92 (120 - C_2H_4), 80 (106 - C_2H_2), 79 (93 - CH_2).-

$C_8H_{11}N$ (121.2)	Ber.	C	79.29	H	9.15	N 11.56
	Gef.	C	78.95	H	9.11	N 11.86

3.21.2. 3-Cyano-7-oxa-bicyclo[4.3.0]-2.-nonen 165

3.40 g (7.2 mmol) 1-Cyano-3-[5'-(dimethoymethyl)-2'-oxoyl]-propylidentriphenylphosphoran 151g (Vorschrift 3.17.7.) ergeben bei saurer Hydrolyse entsprechend Vorschrift (3.21.2.) 3.37 g (6.6 mmol) (92%) rohes 1-Cyano-3-(5'-formyl-2'-oxoyl)-propyltriphenylphosphoniumchlorid 163, die - ebenfalls nach 3.21.1. - zum 3-Cyano-7-oxa-bicyclo-[4.3.0]-2.-nonen 165 cyclisiert werden.
Ausbeute: 699 mg (4,7 mmol) (71% bezogen auf rohes 163) 165. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 58-59 °C/0.01 Torr.- IR /100% Film): 3050 (ν (C-H)olefin.), 2950 und 2890 (ν(C-H)aliph.), 2220 (ν(C≡N)), 1635 (ν (C=C)), 1440 und 1340 (δ(C-H)), 1210, 1115, 1060 (ν(C-O)), 1010, 920, 870 cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.30-2-62 (m, 6H, 3 -CH_2-), 2.62-3.13 (m, 1H, -CH-CH=),3.81 (t, J= 7Hz, 2H, -CH_2-O-), 3.98-4.30 (m, 1H, -CH-O-), 6.36-6.64 (m, 1H, Olefin-H) ppm.- MS (70 eV): m/e = 149 (M^+), 148 (M^+- H), 147 (M^+- H_2), 143 (M^+- $3H_2$, vollst. aromatisiert), 131 (M^+- H_2O), 116 (143 - HCN), 104 (131 - HCN), 103 (147 - - C_2H_4O).-

$C_9H_{11}NO$ (149.2)	Ber.	C	72.46	H	7.43	N	9.39
	Gef.	C	72.38	H	7.50	N	9.19

3.22. Alkanoylcyanomethylentriphenylphosphorane 168

Zu einer nach 3.16.3. hergestellten Lösung von Natriumcyanomethylentriphenylphosphoran 142 in Benzol gibt man die äquimolare Menge Carbonsäureester (Rotfärbung) und erhitzt 2 h am Rückfluß. Nach Abkühlen wird vom ausgefallenen Natriumalkoholat abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand - wie im einzelnen beschrieben - umkristallisiert. Die Acylcyanoylide sind luftstabil.

3.22.1. Benzoylcyanomethylentriphenylphosphoran 168a [89]

Das aus 3.01 g (10.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 1.83 g (10.0 mmol) Silazid 61 und 1.36 g (10.0 mmol) Benzoesäuremethylester 166a erhaltene feste Rohprodukt wird aus heißem Ethanol und wenig Wasser umkristallisiert.
Ausbeute: 3.20 g (7.8 mmol) (78%) 168a. Farblose Kristalle. Smp. 207 °C (Smp. Lit.[89] 208 °C).- IR (KBr): 3040 (ν(C-H)arom.), 2160 (ν(C≡N)), 1575 (ν(C=C)arom.), 1535 (ν(C=O)), 1475 und 1430 (ν(C=C)arom.), 1330, 1100 (ν(C-P)), 740 und 720 und 690 und 675 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1} .- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 7.20-8.25 (m, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 22.11 ppm.- MS (70 eV): m/e = 405 (M^+), 404 (M^+- H), 388 (404 - C_2H_2), 376 (M^+- CO), 328 (M^+- C_6H_5).-

$C_{27}H_{20}NOP$ (405.4)	Ber.	C	79.99	H	4.97	N	3.45
	Gef.	C	79.56	H	5.14	N	3.45

3.22.2. 10-Undecenoyl-cyanomethylentriphenylphosphoran 168b

6.02 g (20.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 3.67 g (20.0 mmol) Silazid 61 und 3.96 g (20.0 mmol) 10-Undecensäuremethylester 166b führen zu einem öligen Rohprodukt, das in etwas mehr als der erforderlichen Menge Essigester aufgenommen wird. Nach Zusatz von Hexan bis zur bleibenden Trübung kristallisiert das Produkt bei -20 °C aus.

Ausbeute: 6.08 g (13.0 mmol) (65%) 168b. Weiße Kristalle. Smp. 95 °C .- IR (KBr): 3060 (ν(C-H)arom.), 2920 und 2840 (ν(C-H)aliph.), 2160 (ν(C≡N)), 1580 (ν(C=O)), 1570 und 1500 und 1450 (ν(C=C)arom.), 1190, 1120 (ν(C-P)), 770 und 750 und 730 und 700 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1} .- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.05-2.35 (m, 14H, -(CH_2)$_7$-), 2.72 (t, J= 6Hz, 2H, -CH_2-(CO)-), 4.76-5.25 (m, 2H, -CH=CH_2), 5.47-6.25 (m, 1H, -CH=CH_2), 7.20-8.0 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 20.35 ppm.- MS (70 eV): m/e = 467 (M^+), 466 (M^+- H), 426 (M^+- C_3H_5), 412 (M^+- C_4H_7), 398 (M^+- C_5H_9), 384 (M^+- C_6H_{11}), 370 (M^+ -C_7H_{13}), 356 (M^+- C_8H_{15}), 343 (M^+- C_9H_{16}), 342 (M^+- C_9H_{17}), 328 (M^+- $C_{10}H_{19}$).-

$C_{31}H_{34}NOP$ (467.6)	Ber.	C	79.63	H	7.33	N 3.00
	Gef.	C	79.30	H	7.30	N 2.95

3.22.3. (2S,1'rac)-(-)-2-[1'-(Ethoxy)-ethoxy]-propanoyl-cyanomethylentriphenylphosphoran 168c

Das aus 12.04 g (40.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 7.34 g (40.0 mmol) Silazid 61 und 7.60 g (40.0 mmol) (2S,1'rac)-2-[1'-(Ethoxy)-ethoxy]-propansäureethylester 166b [133] erhaltene ölige Rohprodukt wird wie in Vorschrift 3.22.2. kristallisiert.

Ausbeute: 12.83 g (28.8 mmol) (72%) 168c. Weiße Kristalle. Schmelzbereich des Diastereoisomerengemischs: 137-148 °C.- $[\alpha]_D^{20}$ = -3.1° (c = 1.1, CH_2Cl_2).- IR (KBr): 3060 (ν(C-H)arom.), 2980 und 2930 und 2880 (ν(C-H)aliph.), 2180 (ν(C≡N)), 1595 (ν(C=O)), 1480 und 1440 (ν

(C=C)arom.), 1270 und 1180 und 1080 (ν(C-O)), 1105 (ν(C-P)), 760 und 720 und 690 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.0-1.63 (m, 9H, 3 -CH$_3$), 3.27-3.83 (m, 2H, -CH$_2$-O-), 4.60-5.05 (m, 2H, -O-CH-(CO)-, -O-CH-O-), 7.30-7.90 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 21.20 und 20.88 (2 Diastereomere) ppm.- MS (70 eV): m/e = 445 (M^+), 400 (M^+- C_2H_5O), 372 (400 - C_2H_4), 357 (372 - CH_3), 329 (357 - CO), 328 (357 - CHO).-

$C_{27}H_{28}NO_2P$ (445.5)	Ber.	C	72.79	H	6.34	N 3.14
	Gef.	C	72.78	H	6.29	N 3.35

3.23. 2-Alkinsäurenitrile 172 [89]

3.23.1. 12-Tridecen-2-in-säurenitril 172a

4.67 g (10.0 mmol) 10- Undecenoyl-cyanomethylentriphenylphosphoran 168b erhitzt man in einem rotierenden Kugelrohr bei 0.05 Torr auf 240 °C. Das übergehende Primärprodukt enthält noch große Mengen an Triphenylphosphanoxid, weshalb es noch weitere zweimal destilliert wird.

Ausbeute: 398 mg (2.1 mmol) (21%) 172a. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 76-77°C/0.07 Torr.- IR (100% Film): 3090 (ν(C-H)olefin.), 2940 und 2870 (ν(C-H)aliph.), 2305 und 2260 (ν(C≡N) und ν(C≡C)), 1645 (ν(C=C)), 1470 und 1445 und 1430 (δ(C-H)), 995 und 910 (o.o.p.(-CH=CH$_2$)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.10-1.76 (m, 12H, -(CH$_2$)$_6$-), 1.80-2.54 (m, 4H, -CH$_2$-C≡C-, -CH$_2$-CH=CH$_2$), 4.74 -5.20 (m, 2H, -CH=CH$_2$), 5.43-6.27 (m, 1H, -CH=CH$_2$) ppm.- MS (70 eV): m/e = 189 (M^+), 188 (M^+- H), 174 (188 - CH_2), 160 (188 - C_2H_4).-

$C_{13}H_{19}N$ (189.3)	Ber.	C	82.48	H	10.12	N 7.40
	Gef.	C	82.57	H	10.18	N 7.14

3.23.2. (4S,1'rac)-(-)-4-[1'-(Ethoxy)-ethoxy]-2-pentinsäurenitril 172b

Wegen des starken Schäumens wird die Pyrolyse in einem 100 mL-Rundkolben mit aufgesetzter Kurzwegdestillationsapparatur durchgeführt: 4.45 g (10.0 mmol) (2S,1'rac)-(-)-2-[1'-(Ethoxy)-ethoxy]-propanoyl-cyanomethylentriphenylphosphoran 168c werden unter Rühren bei 0.05 Torr auf 240 °C erhitzt. Zweimalige Kugelrohrdestillation des übergegangenen Primärprodukts ergibt 435 mg (2.6 mmol) (26%) 172b. Blaßgelbe Flüssigkeit. Sdp. 42-50 °C/0.05 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.).- $[\alpha]_D^{20}$ = -3.1° (c = 1.4 CH_2Cl_2).- IR (100% Film): 2990 und 2940 und 2900 (ν(C-H)), 2310 und 2280 (ν(C≡N) und ν(C≡C)), 1440 und 1380 und 1320 (δ(C-H)), 1125 und 1085 und 1065 (ν(C-O)), 935, 840 cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.05-1.70 (m, 9H, 3 -CH_3), 3.30-3.95 (m, 2H, -CH_2-O-), 4.30-5.10 (m, 2H, -C≡C-C$\underline{H}$-O-, -O-C$\underline{H}$-O-) ppm.- MS (70 eV): m/e = 167 (M^+), 152 (M^+ - CH_3), 122 (M^+ - C_2H_5O), 79 (152 - C_4H_9O), 78 (122 - C_2H_4O), 73 ($C_4H_9O^+$).- GC (Kapillarsäule): 2 Diastereomere (1 : 1.6), zusammen 96%.-

$C_9H_{13}NO_2$ (167.2)	Ber.	C	64.65	H	7.84	N 8.38
	Gef.	C	63.68	H	7.82	N 8.34

3.24. 1-Cyano-2.-alkenylidentriphenylphosphorane 177

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Unter Stickstoffschutz werden 6.02 g (20.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141 und 3.67 g (20.0 mmol) Silazid 61 in 200 mL trockenem Toluol ca. 1 h bei Raumtemperatur gerührt, bis eine (schwach trübe) orangefarbene Lösung entsteht. Zu dieser tropft man nach Abkühlen auf -78 °C 20.0 mmol des betreffenden Aldehyds, gelöst in 50 mL Toluol (30 Min. Zutropfdauer) und läßt weitere 2 h bei dieser Temperatur reagieren. Dann werden 2.17 g (20.0 mmol) Trimethylchlorsilan 152 unverdünnt zugetropft, die Reaktionsmischung nach 15 Min. auf Raumtemperatur gebracht und diese 24 h gerührt. Nach Zusatz von ca. 5 g Magnesiumsulfat erhitzt man 30

Min. am Rückfluß, kühlt wieder ab und filtriert von den anorganischen Salzen über eine Fritte. Das orangefarbene Filtrat wird eingedampft, der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und - wie im einzelnen beschrieben - kristallisiert. Alle 1-Cyano-2.-alkenylidentriphenylphosphorane sind luft und feuchtigkeitsempfindlich.

3.24.1. 1-Cyano-2-hexenylidentriphenylphosphoran 177a

6.02 g (20.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 3.67 g (20.0 mmol) Silazid 61, 1.72 g (20.0 mmol) Valeraldehyd und 2.17 g (20.0 mmol) Trimethylchlorsilan 152 ergeben ein öliges Rohprodukt, das man in 40 mL Essigester aufnimmt. Nach Zusatz von 40 mL Hexan kristallisiert bei -20 °C 1-Cyano-2.-hexenyliden-triphenylphosphoran 177a aus, das für weitere Umsetzungen von ausreichender Reinheit ist: Ausbeute: 4.29 g (11.6 mmol) (58%) 177a. Es enthält jedoch noch Reste an Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, von denen es durch Digerieren in Toluol (10 mL je 1 g), Filtrieren, Zusatz von Hexan (15 mL) und erneuter Kristallisation bei -20 °C befreit werden kann. Gelbe Kristalle. Smp. 97-99 °C.- IR (KBr): 3080 (ν(C-H)arom.), 3040 (ν(C-H)olefin.), 2980 und 2940 und 2890 und 2860 (ν(C-H)aliph.), 2155 (ν(C≡N)), 1620 (ν(C=C)), 1485 und 1440 (ν(C=C)arom.), 1140, 1135, 1100 (ν(C-P)), 740 und 710 und 680 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.78 (t, J= 6Hz, 3H, $-CH_3$), 1.0-1.65 (m, 2H, $-CH_2-$), 1.92 (q, J= 6Hz, $-CH_2-CH=CH-$), 4.90-5.85 (m, 2H, $-CH=CH-$), 7.35-8.0 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 21.01 ppm.- MS (70 eV): m/e = 369 (M^+), 340 ($M^+ - C_2H_5$), 300 ($M^+ - C_5H_9$).-

$C_{25}H_{24}NOP$ (369.5)	Ber.	C	81.28	H	6.55	N 3.79
	Gef.	C	81.08	H	6.70	N 3.77

3.24.2. 1-Cyano-2.-pentenylidentriphenylphosphoran 177b

Das aus 6.02 g (20.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 3.67 g (20.0 mmol) Silazid 61, 1.44 g (20.0 mmol) n-Butyraldehyd und 2.17 g (20.0 mmol) Trimethylchlorsilan 152 erhaltene ölige Rohprodukt wird aus 40 mL Essigester und 60 mL Hexan bei -20 °C kristallisiert: Ausbeute: 3.90 g (11.0 mmol) (55%) 177b, das zwar für weitere Umsetzunge genug ist, jedoch noch Reste von Cyanomethylentriphenylphosphoran 141 enthält. Analytisch reines 177b erhält man durch Digerieren von 0.5 g Primärkristallisat in 5 mL Toluol, Filtrieren, Zusatz von 5 mL Hexan und erneute Kristallisation bei -20 °C.
Gelbe Kristalle. Smp. 119-121 °C.- IR (KBr): 3060 (ν(C-H)arom.), 3020 (ν(C-H)olefin.), 2960 und 2920 und 2870 und 2840 (ν(C-H)aliph.), 2140 (ν(C≡N)), 1620 (ν(C=C)), 1470 und 1435 (ν(C=C)arom.), 1100 (ν(C-P)), 735 und 710 und 680 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.87 (t, J= 7Hz, 3H, -CH_3), 1.97 (quint., J= 7Hz, 2H, -CH_2-CH=CH-), 5.0-5.75 (m, 2H, -CH=CH-), 7.35-7.95 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 21.67 ppm.- MS (70 eV): m/e = 355 (M^+), 340 (M^+- CH_3), 300 (M^+- C_4H_7).-

$C_{24}H_{22}NP$ (355.4)	Ber.	C	81.11	H	6.24	N 3.94
	Gef.	C	80.77	H	6.13	N 3.62

3.24.3. 1-Cyano-3-methyl-2.-butenylidentriphenylphosphoran 177c

6.02 g (20.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 3.67 g (20.0 mmol) Silazid, 1.44 g (20.0 mmol) Isobutyraldehyd und 2.17 g Trimethylchlorsilan 152 ergeben ein bereits teilweise kristallines Rohprodukt. Dieses wird in 80 mL Essigester digeriert, wobei 1-Cyano-3-methyl-2.-butenylidentriphenylphosphoran 177c ungelöst bleibt. Nach Absaugen über eine Fritte und Waschen mit Ether wird es im Ölpumpenvakuum getrocknet.
Ausbeute: 2.49 g (7.0 mmol) (35%) 177c. leuchtend-gelbe Kristalle. Smp. 190-192 °C.- IR (KBr): 3060 (ν(C-H)arom.), 3020 (ν(C-H)olefin.),

2960 und 2910 und 2880 (ν(C-H)aliph.), 2140 (ν(C≡N)), 1630 (ν(C=C)), 1480 und 1435 (ν(C=C)arom.), 1245, 1190, 1000 (ν(C-P)), 825, 735 und 710 und 680 (o.o.p.(Aromaten-H)), cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.65 (s, 3H, $-CH_3$), 2.00 (s, 3H, $-CH_3$), 5.02 (d, J^3_{PH}= 8Hz, 1H, $-CH=C(CH_3)_2$), 7.25-7.90 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 23.13 ppm.- MS(70 eV): m/e = 355 (M^+), 354 (M^+- H), 340 (M^+- CH_3), 300 (M^+- C_4H_7).-

$C_{24}H_{22}NP$ (355.4)	Ber.	C	81.11	H	6.24	N	3.94
	Gef.	C	80.65	H	6.17	N	3.80

3.25. (n+1)-Cyano-(n,n+2)-alkadiene 181

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Äquimolare Mengen an 1-Cyano-2.-alkenylidentriphenylphosphoran 177 und Aldehyd 80 werden unter Stickstoffschutz in Benzol oder Toluol (50 mL/10 mmol) bis zur Beendigung der Reaktion am Rückfluß erhitzt. Dann zieht man das Solvens ab, kocht den Rückstand dreimal mit je 50 mL Hexan/Ether (1:1) aus und filtriert die Extrakte über eine Kieselgelsäule (Kieselgel 60). Das Eluat wird eingedampft und das Rohprodukt destillativ gereinigt.

3.25.1. 2-Cyano-1-(3'-cyclohexenyl)-1.,3.-heptadien 181a

1.85 g (5.0 mmol) 1-Cyano-2.-hexenylidentriphenylphosphoran 177a und 0.55 g (5.0 mmol) 1,2,3,6-Tetrahydrobenzaldehyd 80g ergeben nach 24 h Rückfluß in Benzol 724 mg (3.6 mmol) (72%) 181a. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 94 °C/0.05 Torr.- IR (100% Film): 3020 (ν(C-H)olefin.), 2950 und 2920 und 2860 und 2830 (ν(C-H)aliph.), 2220 (ν(C≡N)), 1650 und 1600 (ν(C=C)), 965 (o.o.p.(E-CH=CH)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.90 (t, J= 6Hz, 3H, $-CH_3$), 1.13-1.85 (m, 4H, H_3C-CH_2-, $-CH_2-CH-$), 1.90-2.50 (m, 6H, 3 $-CH_2-CH=$), 2.50-3.20 (m, 1H, $-CH-CH=$), 5.70 (s, breit, 2H, $-CH_2-CH=CH-CH_2-$), 5.90-6.45 (m, 3H, $-CH=C(CN)-CH=CH-$) ppm.-

MS (70 eV): m/e = 201 (M^+), 186 (M^+- CH_3), 172 (M^+- C_2H_5), 158 (M^+- C_3H_7), 147 (M^+- C_4H_6), 132 (147 - CH_3), 118 (147 - C_2H_5), 105 (132 - HCN), 104 (147 - C_3H_7), 91 (118 - HCN).- GC (Kapillarsäule): 68% E,E-Isomer, 27% Z,E-Isomer.-

$C_{14}H_{19}N$ (201.3)	Ber.	C	83.53	H	9.51	N 6.96
	Gef.	C	83.64	H	9.24	N 6.91

3.25.2. 5-Cyano-4.,6.-decadien 181b

Aus 3.69 g (10.0 mmol) 1-Cyano-2.-hexenylidentriphenylphosphoran 177a und 0.72 g (10.0 mmol) n-Butyraldehyd 80f erhält man nach 24 h Rückflussen in Benzol 782 mg (4.8 mmol) (48%) 181b. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 60-64 °C/0.32 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.).- IR (100% Film): 3060 und 3010 (ν(C-H)olefin.), 2965 und 2940 und 2880 (ν(C-H)aliph.), 2235 (ν(C≡N)), 1650 und 1610 (ν(C=C)), 1470 und 1445 und 1387 und 1350 (δ(C-H)), 965 (o.o.p.(E-CH=CH)), 805 cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz,$CDCl_3$): δ = 0.93 (t, J= 6Hz, 6H, 2 -CH_3), 1.13-1.90 (m, 4H, 2 H_3C-CH_2-), 1.92-2.63 (m, 4H, 2 -CH_2-CH=C), 5.92-6.44 (m, 3H, Olefin-H) ppm.- MS (70 eV): m/e = 163 (M^+), 148 (M^+- CH_3), 134 (M^+- C_2H_5), 120 (M^+- C_3H_7), 106 (134 - C_2H_4), 93 (120 - HCN).- GC (Kapillarsäule): 74% E,E-Isomer, 22% Z,E-Isomer.-

$C_{11}H_{17}N$ (163.3)	Ber.	C	80.92	H	10.50	N 8.58
	Gef.	C	80.74	H	10.47	N 8.41

3.25.3. 5-Cyano-3.,5.-decadien 181c

Nach 14-stündigem Rückflussen in Toluol ergeben 3.55 g (10.0 mmol) 1-Cyano-2.-pentenylidentriphenylphosphoran 177b und 0.86 g (10.0 mmol) Valeraldehyd 80b 848 mg (5.2 mmol) (52%) 181c. Farblose Flüs-

-sigkeit. Sdp. 67 °C/0.3 Torr.- IR (100% Film): 3050 und 3010 (ν(C-H) olefin.), 2970 und 2940 und 2880 (ν(C-H)aliph.), 2220 (ν(C≡N)), 1645 und 1600 (ν(C=C)), 1460 und 1375 (δ(C-H)), 955 (o.o.p.(E-CH=CH)) cm^{-1} .- ^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ = 0.93 (t, J= 6.8 Hz, 3H, $\underline{H}_3C$-$(CH_2)_2$-), 1.05 (t, J= 7.7 Hz, 3x0.25H, -CH_2-$\underline{CH}_3$, E,Z-Isomer), 1.07 (t, J= 6.8 Hz, 3x0.75H, -CH_2-$\underline{CH}_3$, E,E-Isomer), 1.30-2.50 (m, 4H, H_3C-$(\underline{CH}_2)_2$-), 2.11-2.26 (m, 2H, H_3C-$\underline{CH}_2$-CH=CH-), 2.30 (q, J= 7.1 Hz, 2x0.75H, -$\underline{CH}_2$-CH=C(CN)-, E,E-Isomer), 2.43 (q, J= 7.1 Hz, 2x0.25H, -$\underline{CH}_2$-CH= =C(CN)-, E,Z-Isomer), 5.92-6.27 (m, 3H, Olefin-H) ppm.- MS (70 eV): m/e = 163 (M^+), 148 (M^+- CH_3), 134 (M^+- C_2H_5), 120 (M^+- C_3H_7), 108 (134 - C_2H_2), 107 (134 - HCN), 106 (120 -CH_2), 92 (107 - CH_3), 80 (107 - C_2H_3).- GC (Kapillarsäule): 69% E,E-Isomer, 25% E,Z-Isomer neben zusammen 3% Z,E- und Z,Z-Isomer.-

$C_{11}H_{17}N$ (163.3)	Ber.	C	80.92	H	10.50	N 8.58
	Gef.	C	80.70	H	10.48	N 8.39

3.25.4. 4-Cyano-2-methyl-2.,4.-dodecadien 181d

Aus 2.13 g (6.0 mmol) 1-Cyano-3-methyl-2.-butenylidentriphenylphosphoran 177c und 0.77 g (6.0 mmol) Octanal erhält man nach 48 h Rückfluß in Toluol 836 mg (4.1 mmol) (68%) 181d. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 77-82 °C/0.07 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.).- IR (100% Film): 2970 und 2940 und 2870 (ν(C-H)), 2220 (ν(C≡N)), 1655 und 1595 (ν(C=C)), 1460 und 1380 (δ(C-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, J= 6.7 Hz, 3H, -$\underline{CH}_3$), 1.10 -1.56 (m, 10H, -$(\underline{CH}_2)_5$-), 1.80 (s, 3x0.2H, $\underline{H}_3$C-C=CH-, Z-Isomer), 1.84 (s, 3x0.8H, $\underline{H}_3$C-C=CH-, E-Isomer), 1.88 (s, 3x0.8H, $\underline{H}_3$C-C=CH-, E-Isomer), 1.95 (s, 3x0.2H, $\underline{H}_3$C- -C=CH-, Z-Isomer), 2.18 (q, J= 7.4 Hz, 2x0.8H, -$\underline{CH}_2$-CH=C(CN)-, E-Isomer), 2.42 (q, J= 7.4 Hz, 2x0.2H, -$\underline{CH}_2$-CH=C(CN)-, Z-Isomer), 5.63 (s, 0.2H, $(H_3C)_2$C=$\underline{CH}$-, Z-Isomer), 5.67 (s, 0.8H, $(H_3C)_2$C=$\underline{CH}$-, E-Isomer), 6.20 (t, J= 7.8 Hz, 0.2H, -CH_2-$\underline{CH}$=C(CN)-, Z-Isomer), 6.32 (t, J= 7.5 Hz, 0.8H, -CH_2-$\underline{CH}$=C(CN)-, E-Isomer) ppm.- MS (70 eV): m/e = 205 (M^+), 190 (M^+- CH_3), 176 (M^+- C_2H_5), 162 (M^+- C_3H_7), 148 (M^+-

- C_4H_9), 134 (M^+- C_5H_{11}), 120 (M^+- C_6H_{13}), 167 (134 - HCN).- GC (Kapillarsäule): 76% E-Isomer, 18% Z-Isomer.-

$C_{14}H_{23}N$ (205.3)	Ber.	C	81.89	H	11.29	N 6.82
	Gef.	C	81.45	H	11.49	N 6.81

3.26. Synthese substituierter γ-Hydroxynitrile 185

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer nach 3.16.3. hergestellten Lösung von 20.0 mmol Natrium-cyanomethylentriphenylphosphoran 142 in 100 mL Benzol gibt man unter Kühlen 20.0 mmol des betreffenden Epoxids 182 und läßt dann bei der angegebenen Temperatur rühren. Nach Ablauf der jeweiligen Reaktionsdauer werden 70 mL Wasser zugesetzt, der pH-Wert mittels 2N-Salzsäure auf 7.5 - 8.0 eingestellt und das Zweiphasensystem 2 h am Rückfluß erhitzt. Hierauf trennt man die benzolische Phase ab, trocknet sie über Magnesiumsulfat und entfernt das Solvens am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird dreimal mit je 50 mL Hexan/Ether (1:1) ausgekocht, die vereinigten Extrakte eingeengt und das Rohprodukt auf eine Kieselgelsäule aufgetragen (Säulenhöhe 10 cm, Kieselgel 60). Man eluiert insgesamt fünfmal mit Hexan/Ether (1:1), wobei die ersten beiden Fraktionen Verunreinigungen enthalten, die Fraktionen 3 - 5 das Produkt. Letzteres wird nochmals durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

3.26.1. 4-Hydroxy-capronsäurenitril 185a [91]

6.02 g (20.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 3.67 g (20.0 mmol) Silazid und 1.44 g (20.0 mmol) 1-Butenoxid 182a (20 h bei 50-60 °C) ergeben 1.43 g (12.6 mmol) (63%) 185a. Farbloses Öl. Sdp. 58-62 °C/0.3 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.), (Sdp. Lit.[91] (Literatur nicht einsehbar)).- IR (100% Film): 3440 (ν(O-H)), 2980 und 2940 und

2900 (ν(C-H)), 2265 (ν(C≡N)), 1470 und 1430 (δ(C-H)), 1130, 1085 (ν (C-O)), 1045, 1020, 940 cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.97 (t, J= 6Hz, 3H, $-CH_3$), 1.27-2.08 (m, 4H, 2 $-CH_2-$), 2.30 (s, breit, 1H, OH), 2.55 (t, J= 7Hz, 2H, $-CH_2-CN$), 3.37-4.0 (m, 1H, -CH-OH) ppm.- MS (70 eV): m/e = 113 (M^+), 112 (M^+- H), 98 (M^+- CH_3), 96 (M^+- OH), 84 (M^+- C_2H_5), 66 (84 - H_2O), 59 (M^+- C_2H_4CN), 55 (84 - HCO).-

$C_6H_{11}NO$ (113.2)	Ber.	C	63.69	H	9.89	N 12.38
	Gef.	C	63.70	H	9.87	N 12.16

3.26.2. 4-Hydroxy-4-phenyl-buttersäurenitril 185b [92]

Aus 6.02 g (20.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 3.67 g (20.0 mmol) Silazid 61 und 2.40 g (20.0 mmol) Styroloxid 182b (2 h bei Raumtemperatur, dann 2 h Rückfluß) erhält man 2.10 g (13.0 mmol) (65%) 185b, Farbloses Öl. Sdp. 102-108 °C/0.05 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.), (Sdp. Lit.[92] 110-112 °C/ 0.05 Torr).- IR (100% Film): 3430 (ν(O-H)), 3060 und 3030 (ν(C-H)arom.), 2950 und 2925 und 2870 (ν(C-H)aliph.), 2240 (ν(C≡N)), 1490 und 1450 (ν(C=C)arom.), 1440 und 1420 (δ(C-H)), 1060 (ν(C-O)), 765 und 700 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): = 1.78-2.22 (m, 2H, $-CH_2-$), 2.28-2.63 (m, 2H, $-CH_2-CN$), 2.68 (s, 1H, OH), 4.79 (t, 1H, -CH-OH), 7.37 (s, 5H, $-C_6H_5$) ppm.- MS (70 eV): m/e = 161 (M^+), 160 (M^+- H), 143 (M^+- H_2O), 117 (143 - CN), 108 (M^+- C_2H_3-CN), 107 (108 - H).-

$C_{10}H_{11}NO$ (161.2)	Ber.	C	74.51	H	6.88	N 8.69
	Gef.	C	74.43	H	6.96	N 8.62

3.26.3. trans-(2'-Hydroxycyclohexyl)-acetonitril 185c [93]

6.02 g (20.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141 , 3.67 g

Silazid 61 und 1.96 g (20.0 mmol) Cyclohexenoxid 182c (10 h Rückfluß) ergeben 2.00 g (14.4 mmol) (72%) 185c. Farbloses Öl. Sdp. 75-80 °C/0.05 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.), (Sdp. Lit.[93] 120-125 °C/5 Torr).- IR (100% Film): 3460 (ν(O-H)), 2940 und 2860 (ν(C-H)), 2245 (ν(C≡N)), 1450 und 1425 (δ(C-H)), 1055 (ν(C-O)), 1030 cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.90-2.15 (m, 9H, 4 -CH_2-, -CH-), 2.26 (s, breit, 1H, OH), 2.47-2.77 (m, 2H, -CH_2-CN), 3.0-3.60 (m, 1H, -CH-OH) ppm.- MS (70 eV): m/e = 139 (M^+), 138 (M^+- H), 122 (M^+- OH), 111 (M^+ - C_2H_4), 110 (M^+- HCO), 96 (110 - CH_2), 83 (111 - C_2H_4).-

$C_8H_{13}NO$ (139.2)	Ber.	C	69.03	H	9.41	N 10.06
	Gef.	C	68.87	H	9.29	N 9.85

3.27. Synthese substituierter γ-Butyrolactone 188

3.27.1. 4-Hydroxycapronsäure-γ-lacton 188a [94) 95)]

6.02 g (20.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 3.67 g (20.0 mmol) Silazid 61 und 1.44 g (20.0 mmol) 1-Butenoxid 182a werden zunächst umgesetzt wie in 3.26. und 3.26.1. beschreiben. Dann gibt man 100 mL Wasser zu und erhitzt das Zweiphasensystem ohne vorheriges Ansäuern 4 h am Rückfluß. Hierauf wird die wäßrige Phase abgetrennt, einmal mit Benzol ausgeschüttelt und mit verdünnter Salzsäure auf pH = 2 gebracht. Nach einstündigem Erwärmen auf 90 °C isoliert man Rohprodukt durch dreimaliges Extrahieren mit je 100 mL Ether, Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Mgnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer. Die Reinigung erfolgt durch Kugelrohrdestillation.

Ausbeute: 1.62 g (14.2 mmol) (71%) 188a. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 40-44 °C/0.3 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.), (Sdp. Lit.[94] 220 °C/760 Torr; Lit.[95] 96.5-97.5 °C/15 Torr).- IR (100% Film): 2970 und 2940 und 2880 (ν(C-H)), 1770 (ν(C=O)), 1460 und 1350 (δ(C-H)), 1190 und 1175 (ν(C-O)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.0 (t, J= 6Hz, 3H, -CH_3), 1.40-2.80 (m, 6H, -(CH_2)$_3$-), 4.46 (quint., J= 6Hz, -CH-OOC-),

ppm.- MS (70 eV): m/e = 114 (M^+), 86 (M^+-C_2H_4), 85 (M^+- C_2H_5), 70 (M^+- CO_2).-

$C_6H_{10}O_2$ (114.1)	Ber.	C	63.14	H	8.83
	Gef.	C	62.97	H	8.84

3.27.2. 4-Hydroxy-4-phenyl-buttersäure-γ-lacton 188b [96]

6.02 g (20.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 3.67 g (20.0 mmol) Silazid 61 und 2.40 g (20.0 mmol) Styroloxid 182b werden zunächst umgesetzt wie in 3.26. und 3.26.2. beschrieben. Dann hydrolisiert man mit 100 mL Wasser und erhitzt das Zweiphasensystem 2 Tage am Rückfluß. Hierauf wird die wäßrige Phase abgetrennt, mit Benzol ausgeschüttelt und mit verdünnter Salzsäure auf pH = 2 gebracht. Nach 4 h Kochen extrahiert man das Lacton mit dreimal 100 mL Ether, trocknet die organischen Phasen über Magnesiumsulfat und zieht das Solvens am Rotationsverdampfer ab. Das Rohprodukt wird zunächst einer Kugelrohrdestillation unterworfen und dann aus Ether/Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 2.50 g (15.4 mmol) (77%) 188b. Weiße Kristalle. Smp. 35-36 °C (Smp. Lit.[96] 37 °C). Sdp. 90-95 °C/0.05 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.).- IR (100% Film): 3080 und 3050 (ν(C-H)arom.), 2980 (ν(C-H) aliph.), 1785 (ν(C=O)), 1210 und 1170 (ν(C-O)), 1140, 1020, 935, 750 und 690 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.70-2.95 (m, 4H, -(CH_2)$_2$-), 5.48 (t, J= 6Hz, -C<u>H</u>-OOC-), 7.37 (s, 5H, -C_6H_5)ppm.- MS (70 eV): m/e = 162 (M^+), 161 (M^+- H), 107 (M^+- C_3H_3O), 105 (161 - C_3H_4O).-

$C_{10}H_{10}O_2$ (162.2)	Ber.	C	74.05	H	6.21
	Gef.	C	73.90	H	6.39

3.27.3. 4-Hydroxy-4-phenyl-buttersäure 187b [96]

Man verfährt wie in 3.27.2., extrahiert die auf pH = 2 gebrachte wäßrige Phase jedoch ohne vorheriges Erhitzen mit dreimal 100 mL Ether. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels wird die rohe Hydroxysäure aus Ether/Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 2.4 g (13.3 mmol) (67%) 187b. Weiße Nadeln. Smp. 69 °C (Smp. Lit.[96] 75 °C; der Autor weißt jedoch darauf hin, daß bei langsamem Aufheizen der Smp. niedriger liegt, da die Hydroxysäure ab 60 °C Wasser abzuspalten beginnt.).- IR (KBr): 3600-2600 (ν(O-H)), 3060 und 3030 (ν(C-H)arom.), 2980 und 2920 (ν(C-H)aliph.), 1700 (ν(C=O)), 1050 (ν(C-O)), 750 und 690 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3/CD_3CN$): δ = 1.72-2.18 (m, 2H, $-CH_2-$), 2.22-2.60 (m, 2H, $-CH_2-COOH$), 4.67 (t, J= 6Hz, 1H, $-CH-OH$), 5.85 (s, breit, 2H, -COOH, -OH), 7.33 (s, 5H, $-C_6H_5$) ppm.- MS (70 eV): m/e = 180 (M^+), 162 ($M^+ - H_2O$), 120 ($M^+ - H_3CCOOH$), 107 ($M^+ - C_3H_4O_2$), 105 (120 - CH_3).-

$C_{10}H_{12}O_3$ (180.2)	Ber.	C	66.65	H	6.71
	Gef.	C	66.64	H	7.07

3.27.4. trans-(2'-Hydroxy-cyclohexyl)-essigsäure-γ-lacton 188c [97) 98)]

1.39 g (10.0 mmol) trans-(2'-Hydroxy-cyclohexyl)-acetonitril 185c (siehe Vorschrift 3.26.3.) und 1.72 g (10.0 mmol) wasserfreie p-Toluolsulfonsäure 189 werden unter Stickstoffschutz in 40 mL trockenem Toluol 1 h am Rückfluß erhitzt. Dann kühlt man ab, verdünnt mit Toluol, filtriert von ausgefallenem Tosylamid ab und engt das Filtrat am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt.
Ausbeute: 841 mg (6.0 mmol) (60%) 188c. Farbloses Öl. Sdp. 74-78 °C/0.06 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.), (Sdp. Lit.[97] 131-132 °C/11.5-12 Torr, 118-119 °C/6 Torr; Lit.[98] 87-88 °C/0.3 Torr).- IR (100% Film): 2940 und 2860 (ν(C-H)), 1780 (ν(C=O)), 1450 (δ(C-H)), 1210, 1190 (ν(C-O)), 1075, 1030, 930 cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.0

2.70 (m, 11H, -(CH_2)$_5$-, -C$\underline{H}$-), 3.50-4.05 (m, 1H, -C$\underline{H}$-OOC-) ppm.- MS (70 eV): m/e = 140 (M^+), 139 (M^+- H), 138 (M^+- H_2), 122 (M^+- H_2O), 110 (138 - CO), 96 (M^+- CO_2).-

$C_8H_{12}O_2$ (140.2)	Ber.	C	68.54	H	8.63
	Gef.	C	68.77	H	8.72

3.28. 1-Cyano-3-(trimethylsilyloxy)-alkylidentriphenylphosphorane 194

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer nach 3.16.3. dargestellten Lösung von 30.0 mmol Natriumcyanomethylentriphenylphosphoran 142 in 150 mL Benzol gibt man unter Kühlung 30.0 mmol des betreffenden Epoxids 182 und läßt bei der angegebenen Temperatur rühren, bis die Reaktion beendet ist. Dann werden bei Raumtemperatur 3.26 g (30.0 mmol) Trimethylchlorsilan 152 zugetropft und die Reaktionsmischung weitere 12 h gerührt.
Nach Abtrennen des ausgefallenen Natriumchlorids über eine Fritte engt man das Filtrat ein und trocknet den Rückstand im Ölpumpenvakuum. Für weitere Umsetzungen werden die Rohprodukte verwendet, zur genauen Charakterisierung kristallisiert man um wie im einzelnen beschrieben. Alle Ylide 194 sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

3.28.1. 1-Cyano-3-(trimethylsilyloxy)-pentylidentriphenylphosphoran 194a

9.03 g (30.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 5.50 g (30.0 mmol) Silazid 61, 2.16 g (30.0 mmol) 1-Butenoxid 182a (20 h bei 50-60 °C) und 3.26 g (30.0 mmol) Trimethylchlorsilan 152 ergeben 12.70 g (28.5 mmol) (95%) öliges Rohprodukt 194a, das in 50 mL Essigester aufgenommen und mit 150 mL Hexan versetzt wird. Aus die-

-ser Lösung scheiden sich bei -20 °C ölige Verunreinigungen ab, von denen man dekantiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels, erneutem Aufnehmen in Ether und Zugabe von Hexan bis zur bleibenden Trübung kristallisiert das Produkt bei -20 °C aus.

Ausbeute: 7.22 g (16.2 mmol) (54%) 194a. Blaßgelbe Kristalle. Smp. 82-84 °C.- IR (KBr): 3070 (ν(C-H)arom.), 2970 und 2950 und 2860 (ν(C-H)aliph.), 2130 (ν(C≡N)), 1490 und 1440 (ν(C=C)arom.), 1250 (δ(Si-CH_3)), 1100 (ν(C-P)), 1150 und 1035 (ν(Si-O-C)), 880, 840 (ν(Si-C)), 750 und 715 und 690 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.0 (s, 9H, -Si(CH_3)$_3$), 0.77 (t, J= 7Hz, 3H, -CH_3), 1.0-1.75 (m, 2H, -CH_2-CH_3), 1.77-2.24 (m, 2H, P=C(CN)-CH_2-), 3.35-3.86 (m, 1H, -CH-O-), 7.30-7.95 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 26.06 ppm.- MS (70 eV): m/e = 445 (M^+), 444 (M^+- H), 430 (M^+- CH_3), 416 (M^+- C_2H_5), 373 (M^+- C_4H_8O), 372 (M^+- $SiMe_3$), 358 (373 - CH_3), 356 (M^+- $SiMe_3O$), 314 (356 - C_3H_6).-

$C_{27}H_{32}NOSi$ (445.6)	Ber.	C	72.77	H	7.24	N	3.14
	Gef.	C	72.77	H	7.41	N	3.25

3.28.2. 1-Cyano-3-phenyl-3-(trimethylsilyoxy)-propylidentriphenylphosphoran 194b

Aus 9.03 g (30.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 5.50 g (30.0 mmol) Silazid 61, 3.60 g (30.0 mmol) Styroloxid 182b (2 h bei Raumtemperatur, dann 2 h Rückfluß) und 3.26 g (30.0 mmol) Trimethylchlorsilan 152 erhält man 13.31 g (27.0 mmol) (90%) öliges Rohprodukt 194b. Dieses wird in 200 mL Essigester/Hexan (1:1) aufgenommen und die Lösung von den nach kurzer Zeit bei -20 °C abgeschiedenen öligen Verunreinigungen dekantiert. Beim erneuten Einengen entsteht eine Suspension des Produkts, das man absaugt und im Ölpumpenvakuum trocknet. Nochmaliges Umkristallisieren einer Probe (1.0 g) aus 20 mL Essigester/Hexan (1:1) ergibt nach ca. 2 Tagen orange-braune Kristalle.

Ausbeute: 9.63 g (19.5 mmol) (65%) 194b. Orange-braune Kristalle.

Smp. 128-130 °C.- IR (KBr): 3060 (ν(C-H)arom.), 2980 und 2920 und 2900 und 2820 (ν(C-H)aliph.), 2135 (ν(C≡N)), 1490 und 1440 (ν(C=C) arom.), 1250 (δ(Si-CH_3)), 1110, 1100 (ν(C-P)), 1090, 1005, 930, 840 (ν(Si-C)), 750 und 715 und 690 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.0 (s, 9H, Si(CH_3)$_3$), 1.95-2.70 (m, 2H, P=C(CN)--CH_2-), 4.86 (t, J= 7Hz, 1H, C_6H_5-CH-O-), 7.25(s, 5H, C_6H_5-CH-O-), 7.32-7.90 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ = 26.33 ppm.- MS (70 eV): m/e = 493 (M^+), 478 (M^+- CH_3), 404 (M^+- $OSiMe_3$), 314 (404 - C_7H_7), 300 (314 - CH_2).-

$C_{31}H_{32}NOPSi$ (493.7)	Ber.	C	75.42	H	6.53	N 2.84
	Gef.	C	75.15	H	6.71	N 2.78

3.28.3. [trans-2'-(Trimethylsilyloxy)-cyclohexyl]-cyanomethylen-triphenylphosphoran 194c

9.03 g (30.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 5.50 g (30.0 mmol) Silazid 61, 2.94 g (30.0 mmol) Cyclohexenoxid 182c (10 h Rückfluß) und 3.26 g (30.0 mmol) Trimethylchlorsilan 152 ergeben 12.45 g (26.4 mmol) (88%) rohes 194c. Nach Aufnehmen in 30 mL Essigester und Zusatz von 30 mL Hexan scheiden sich bei -20 °C nach 24 h gelbe Kristalle ab. Im Abstand von je 24 h setzt man dann zweimal weitere 30 mL Hexan zu, um die Kristallisation zu vervollständigen. Ausbeute: 7.50 g (15.9 mmol) (53%) 194c. Gelbe Kristalle. Smp. 122-125 °C.- IR (KBr): 3060 (ν(C-H)arom.), 2940 und 2920 und 2855 (ν (C-H)aliph.), 2110 (ν(C≡N)), 1470 und 1435 (ν(C=C)arom.), 1240 (δ (Si-CH_3)), 1185, 1140, 1105, 1090 (ν(C-P)), 1080, 875, 830 (ν(Si-C)), 745 und 730 und 710 und 695 und 680 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.0 (s, 9H, Si(CH_3)$_3$), 0.70-2.0 (m, 9H, -(CH_2)$_4$-, P=C(CN)-CH-), 3.34-3.85 (m, 1H, -CH-O-), 7.25-8.0 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ = 25.24 ppm.- MS (70 eV): m/e = 471 (M^+), 456 (M^+- CH_3), 428 (456 - C_2H_4), 398 (M^+- $SiMe_3$), 382 (M^+- $OSiMe_3$), 340 (382 - C_3H_6), 326 (340 - CH_2), 314 (340 - C_2H_2), 300 (326 - C_2H_2).-

$C_{29}H_{34}NOPSi$ (471.7)	Ber.	C	73.85	H	7.27	N 2.97
	Gef.	C	73.83	H	7.14	N 3.13

3.28.4. S-(-)-1-Cyano-3-(trimethylsilyloxy)-butylidentriphenylphosphoran 194d

Aus 9.03 g (30.0 mmol) Cyanomethylentriphenylphosphoran 141, 5.50 g (30.0 mmol) Silazid 61, 1.74 g (30.0 mmol) (S)-Methyloxiran 182d (24 h, Raumtemperatur) und 3.26 g (30.0 mmol) Trimethylchlorsilan 152 erhält man 12.04 g (27.9 mmol) (93%) öliges Rohprodukt 194d, das man wie unter 3.28.1. kristallisiert.
Ausbeute: 7.38 g (17.1 mmol) (57%) 194d. Zitronengelbe Kristalle. Smp. 87-88 °C.- $[\alpha]_D^{20}$ = -7.7° (c = 2.48, CH_2Cl_2).- IR (KBr): 3060 (ν(C-H)arom.), 2960 und 2890 (ν(C-H)aliph.), 2125 (ν(C≡N)), 1485 und 1440 (ν(C=C)arom.), 1250 (δ(Si-CH_3)), 1100 (ν(C-P)), 1045, 980, 840 (ν(Si-C)), 750 und 715 und 690 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^1H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.0 (s, 9H, -Si(CH_3)$_3$), 1.15 (d, J= 6Hz, 3H, -CH_3), 1.80-2.30 (m, 2H, P=C(CN)-CH_2-), 3.85 (sext., J= 6Hz, -CH-O), 7.30-8.0 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (100MHz, $CDCl_3$): δ = 26.10 ppm.- MS (70 eV): m/e = 431 (M^+), 430 (M^+- H), 416 (M^+- CH_3), 373 (M^+- C_3H_5O), 358 (373 - CH_3), 342 (M^+- $OSiMe_3$), 328 (342 - CH_2), 314 (342 - C_2H_4).-

$C_{26}H_{30}NOPSi$ (431.6)	Ber.	C	72.36	H	7.01	N 3.25
	Gef.	C	72.05	H	6.85	N 3.35

3.28.5. 1-Cyano-3-(trimethylsilyloxy)-propylidentriphenylphosphoran 194e

6.02 g (20.0 mmol) CYanomethylentriphenylphosphoran 141 und 3.67 g (20.0 mmol) Silazid 61 werden unter Stickstoffschutz bei Raumtempe-

-ratur 1 h in 100 mL Toluol gerührt, wobei eine trübe orangefarbene Lösung entsteht. Diese kühlt man auf -20 °C und tropft mit einer vorgekühlten Fortuna-Pipette 0.9 g (20.4 mmol) Ethylenoxid 182e zu. Nach 20 h, während derer man die Reaktionsmischung auf +10 °C aufwärmen läßt, werden 2.17 g (20.0 mmol) Trimethylchlorsilan 152 zugegeben und weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt.
Das ausgefallene Natriumchlorid wird über eine Fritte abgetrennt, das Filtrat eingeengt und der ölige Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet (7.93 g (19.0 mmol) (95%) rohes 194e). Umkristallisiert wird aus 30 mL Essigester und 100 mL Hexan bei -20 °C.
Ausbeute: 6.76 g (16.0 mmol) (81%) 194e. Weiße Kristalle. Smp. 110-112 °C.- IR (KBr): 3050 (ν(C-H)arom.), 2950 und 2920 und 2890 und 2840 (ν(C-H)aliph.), 2120 (ν(C≡N)), 1475 und 1430 (ν(C=C)arom.), 1240 (δ(Si-CH_3)), 1090 (ν(C-P)), 1070 (ν(C-O-Si)), 830 (ν(Si-CH_3)), 740 und 710 und 680 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.0 (s, 9H, -Si(CH_3)$_3$), 2.12 (dxt, J^3_{P-H}= 14Hz, J^3_{H-H}= 7Hz, 2H, P=C(CN)-CH_2-), 3.62 (t, J= 7Hz, 2H, -CH_2-O-), 7.30-8.0 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ = 26.62 ppm.- MS (70 eV): m/e = 417 (M^+), 416 (M^+- H), 402 (M^+- CH_3), 373 (M^+- C_2H_4O), 358 (373 -CH_3), 328 (M^+- $OSiMe_3$), 314 (328 - CH_2), 300 (314 - CH_2).-

$C_{25}H_{28}NOPSi$ (417.6)	Ber.	C	71.91	H	6.76	N 3.35
	Gef.	C	72.26	H	6.82	N 3.28

3.29. 2-[2'-(Trimethylsilyoxy)-alkyl]-acrylnitrile 195

Allgmeine Arbeitsvorschrift: 20.0 mmol rohes 1-Cyano-3-(trimethylsilyloxy)-alkylidentriphenylphosphoran 194 und 0.60 g (20.0 mmol) Paraformaldehyd 105 werden unter Stickstoffschutz in 50 mL Benzol 30 Min. am Rückfluß erhitzt. Hierauf setzt man erneut 0.60 g (20.0 mmol) Paraformaldehyd zu und kocht weitere 30 Min.. Dann wird abgekühlt, das Solvens abgezogen und der Rückstand dreimal mit je 50 mL Hexan/Ether (1:1) ausgekocht. Die vereinigten Extrakte werden über

eine Kieselgelsäule filtriert, das Eluat eingedampft und das verbleibende Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

3.28.1. 2-[3'-(Trimethylsilyloxy)-butyl]-acrylnitril 195a

9.84 g (30.0 mmol) rohes 1-Cyano-3-(trimethylsilyloxy)-pentylidentriphenylphosphoran 194a und 1.20 g (40.0 mmol) Paraformaldehyd ergeben 2.84 g (14.4 mmol) (72%) 195a. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 39-43 °C/0.2 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.).- IR (100% Film): 3110 (ν(C-H)olefin.), 2970 und 2940 und 2885 (ν(C-H)aliph.), 2235 (ν(C≡N)), 1630 (ν(C=C)), 1470 und 1440 und 1405 und 1370 (δ(C-H)), 1250 (δ(Si-CH_3)), 1130 und 1105 und 1080 (ν(Si-O-C)), 1040, 940, 845 (ν(Si-C)), 760 cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (80MHz, $CDCl_3$): δ = 0.13 (s, 9H, $-Si(CH_3)_3$), 0.90 (t, J= 6Hz, 3H, $-CH_3$), 1.28-1.85 (m, 2H, $-CH_2-CH_3$), 2.35 (d, J= 6Hz, 2H, $-CH_2-C(CN)=CH_2$), 3.85 (quint., J= 6Hz, 1H, $-CH-O-$), 5.77 (s, 1H, Olefin-H), 6.04 (s, 1H, Olefin-H) ppm.- MS (70 eV): m/e = 197 (M^+), 196 (M^+- H), 182 (M^+- CH_3), 168 (182 - CH_2), 139 (M^+- C_2H_5-CHO), 131 (M^+- C_3H_4CN), 124 (182 - C_2H_5-CHO), 97 (124 - HCN), 73 ($SiMe_3^+$).-

$C_{10}H_{19}NOSi$ (197.4)	Ber.	C	60.86	H	9.70	N 7.10
	Gef.	C	61.29	H	9.81	N 7.19

3.28.2. 2-[2-Phenyl-3-(trimethylsilyloxy)-ethyl]-acrylnitril 195b

Aus 9.86 g (20.0 mmol) rohem 1-Cyano-3-(trimethylsilyloxy)-propylidentriphenylphosphoran 194b und 1.20 g (40.0 mmol) Paraformaldehyd erhält man 3.88 g (15.8 mmol) (79%) 195b. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 76-81 °C/0.05 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemperatur).- IR (100% Film): 3090 und 3060 und 3035 (ν(C-H)arom., olefin.), 2960 und 2920 und 2900 und 2870 (ν(C-H)aliph.), 2220 (ν(C≡N)), 1620 (ν(C=C)), 1440

und 1400 und 1360 (ν(C-H)), 1250 (δ(Si-CH_3)), 1095 und 1070 und 940 (ν(Si-O-C)), 840 (ν(Si-C)), 750 und 700 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.05 (s, 9H, -Si(CH_3)$_3$), 2.51 (d, J= 6Hz, 2H, -CH_2-C=CH_2), 4.88 (t, J= 6Hz, 1H, -CH-O-), 5.65 (s, 1H, Olefin-H), 5.89 (s, 1H, Olefin-H), 7.32 (s, 5H, -C_6H_5) ppm.- MS (70 eV): m/e = 245 (M^+), 244 (M^+- H), 230 (M^+- CH_3), 179 (M^+- C_3H_4-CN), 73 ($SiMe_3^+$).-

$C_{14}H_{19}NOSi$ (245.4)	Ber.	C	68.52	H	7.80	N 5.71
	Gef.	C	68.46	H	7.74	N 5.72

3.29.3. 2-[trans-2'-(Trimethylsilyloxy)-cyclohexyl]-acrylnitril 195c

9.43 g (20.0 mmol) rohes [trans-2'-(Trimethylsilyloxy)-cyclohexyl]-cyanomethylentriphenylphosphoran 194c und 1.20 g (40.0 mmol) Paraformaldehyd ergeben 2.90 g (13.0 mmol) (65%) 195c. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 77-81 °C/0.2 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.).- IR (100% Film): 2910 und 2880 und 2840 (ν(C-H)), 2205 (ν(C≡N)), 1615 (ν(C=C)), 1440 und 1400 und 1360 (δ(C-H)), 1240 (δ(Si-CH_3)), 1090 (ν(Si-O-C)), 1005, 930, 880, 835 (ν(C-Si)), 745 cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.11 (s, 9H, -Si(CH_3)$_3$), 1.0-2.40 (m, 9H, -(CH_2)$_4$-, -CH-C(CN)=CH_2), 3.20-3.80 (m, 1H, -CH-O-), 5.72 (s, 1H, Olefin-H), 5.84 (s, 1H, Olefin-H) ppm.- MS (70 eV): m/e = 223 (M^+), 208 (M^+- CH_3), 129 (208 - H_2C=C(CN)=CH_2), 73 ($SiMe_3^+$).-

$C_{12}H_{21}NOSi$ (223.39)	Ber.	C	64.52	H	9.48	N 6.27
	Gef.	C	64.44	H	9.48	N 6.13

3.29.4. S-(+)-2-[2'-(Trimethylsilyloxy)-propyl]-acrylnitril 195d

Aus 8.63 g (20.0 mmol) rohem S-(-)-1-Cyano-3-(trimethylsilyloxy)-butylidentriphenylphosphoran 194d und 1.20 g (40.0 mmol) Paraformaldehyd erhält man 2.46 g (13.4 mmol) (67%) 195d. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 79-84 °C/14 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.).- IR (100% Film): 3120 (ν(C-H)olefin.), 2980 und 2950 und 2920 und 2890 (ν(C-H)aliph.), 2230 (ν(C≡N)), 1630 (ν(C=C)), 1450 und 1400 und 1380 und 1365 (δ(C-H)), 1250 (δ(Si-CH_3)), 1135 und 1100 und 1075 (ν(Si-O-C)), 1000, 960, 935, 870, 840 (ν(Si-C)), 750 cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.13 (s, 9H, -Si(CH_3)$_3$), 1.20 (d, J= 6Hz, 3H, -CH_3), 2.34 (d, J= 6Hz, 2H, -CH_2-C(CN)=CH_2), 4.05 (sext., J= 6Hz, 1H, -CH-O-), 5.76 (s, 1H, Olefin-H), 5.93 (s, 1H, Olefin-H) ppm.- MS (70 eV): m/e = 183 (M^+), 182 (M^+- H), 168 (M^+- CH_3), 124 (168 - CH_3-CHO), 117 (M^+- C_3H_4CN), 73 ($SiMe_3^+$).-

$C_9H_{17}NOSi$ (183.25)	Ber.	C	58.99	H	9.35	N 7.65
	Gef.	C	58.85	H	9.39	N 7.49

3.29.5. 2-[2'-(Trimethylsilyloxy)-ethyl]-acrylnitril 195e

6.26 g (15.0 mmol) umkristallisiertes 1-Cyano-3-(trimethylsilyloxy)-propylidentriphenylphosphoran 194e und 0.90 g (30.0 mmol) Paraformaldehyd ergeben 2.13 g (12.6 mmol) (84%) 195e. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 74-78 °C/13 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.).- IR (100% Film): 3100 (ν(C-H)olefin.), 2950 und 2900 und 2860 (ν(C-H)aliph.), 2220 (ν(C≡N)), 1620 (ν(C=C)), 1430 und 1400 (δ(C-H)), 1250 (δ(Si-CH_3)), 1100 und 1020 (ν(Si-O-C)), 845 (ν(Si-C)), 750 cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 0.13 (s, 9H, -Si(CH_3)$_3$), 2.47 (t, J= 6Hz, -CH_2-C(CN)=CH_2), 3.80 (t, J= 6Hz, 2H, -CH_2-O-), 5.82 (s, 1H, Olefin-H), 5.96 (s, 1H, Olefin-H) ppm.- MS (70 eV): m/e = 154 (M^+), 139 (M^+- CH_2O), 124 (154 - CH_2O), 103 (M^+- C_3H_4-CN), 97 (124 - HCN), 73 ($SiMe_3^+$), 67 (C_3H_4-CN^+).-

$C_8H_{15}NOSi$ (169.3)	Ber.	C	56.76	H	8.93	N 8.27
	Gef.	C	56.94	H	8.84	N 8.43

3.30. Synthese von α-Methyleno-γ-butyrolactonen 198

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 10.0 mmol 2-[2'-(Trimethylsilyloxy)-alkyl]-acrylnitril 195 werden mit 50 mL 2N-Natronlauge versetzt und das Zweiphasensystem 3 h am Rückfluß erhitzt. Dann säuert man mit verdünnter Salzsäure auf pH = 2 an und erwärmt weitere 3 h in der Siedehitze.
Nach Abkühlen wird das Lacton durch dreimaliges Ausschütteln mit je 50 mL Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Solvens am Rotationsverdampfer abgezogen. Den Rückstand reinigt man durch Kugelrohrdestillation.

3.30.1. 2-(2'-Hydroxybutyl)-acrylsäure-γ-lacton 198a [101) 106)]

1.97 g (10.0 mmol) 2-[2'-(Trimethylsilyloxy)-butyl]acrylnitril 195a ergeben 997 mg (7.9 mmol) (79%) 198a. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 41 -45 °C/0.2 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.), (Sdp. Lit.[101) 106)] (keine Angabe)).- IR (100% Film): 3100 (ν(C-H)olefin.), 2970 und 2940 und 2880 (ν(C-H)aliph.), 1760 (ν(C=O)), 1660 (ν(C=C)), 1465 und 1440 und 1400 und 1350 (δ(C-H)), 1275, 1250, 1180, 1160, 1120, 1090, 1000, 960, 815 cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.01 (t, J= 6Hz, 3H, $-CH_3$), 1.40-2.05 (m, 2H, H_3C-CH_2-), ABMYZ-System: A-Teilspektrum: δ_A= 2.60 (dxdxt, J_{AB}= 17Hz, J_{AM}= 6Hz, J_{AX}= J_{AY}= 3Hz, $1H^A$, $-\dot{C}H^M-CH^AH^B-\dot{C}=CH^XH^Y$), B-Teilspektrum: δ_B= 3.10 (dxdxt, J_{AB}= 17Hz, J_{BM}= 7Hz, J_{BX}= J_{BY}= 3Hz, $1H^B$, $-\dot{C}H^M-CH^AH^B-\dot{C}=CH^XH^Y$), 4.51 (quint., J= 6Hz, $1H^M$, $-O-\dot{C}H^M-CH^AH^B-$), 5.67 (t, J= 3Hz, $1H^X$, $-\dot{C}=CH^XH^Y$), 6.24 (t, J= 3Hz, $1H^Y$, $-\dot{C}=CH^XH^Y$) ppm .- MS (70 eV): m/e = 126 (M^+), 97 ($M^+ - C_2H_5$), 69 (97 - CO), 68 ($M^+ - C_2H_5-CHO$).-

$C_7H_{10}O_2$ (126.2)	Ber.	C	66.65	H	7.99
	Gef.	C	66.48	H	8.14

3.30.2. 2-(2'-Phenyl-2'-hydroxyethyl)-acrylsäure-γ-lacton 198b [107]

Aus 2.45 g (10.0 mmol) 2-[2'-Phenyl-2'-(trimethylsilyloxy)-ethyl]-acrylnitril 195b erhält man 1.15g (6.6 mmol) (66%), 198b. Das bei der Kugelrohrdestillation erhaltene feste Destillat wird aus wenig Petrolether/Ether (6:1) umkristallisiert. Weiße Kristalle. Smp. 51-52 °C (Smp. Lit.[107] 52-53.5 °C). Sdp. 102-107 °C/0.05 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.).- IR (KBr): 3100 und 3060 und 3040 (ν(C-H)arom., olefin.), 2980 und 2920 und 2850 (ν(C-H)aliph.), 1750 (ν(C=O)), 1650 (ν(C=C)), 1450 (δ(C-H)), 1310, 1270, 1235, 1170, 1120, 1015, 980, 960, 930, 755 und 695 (o.o.p.(Aromaten-H)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): ABMYZ-System: A-Teilspektrum: δ_A= 2.89 (dxdxt, J_{AB}= 17Hz, J_{AM}= 6Hz, J_{AX}= J_{AY}= 3Hz, $1H^A$, $-CH^M-CH^AH^B-C=H^XH^Y$), B-Teilspektrum: δ_B= 3.39 (dxdxt, J_{AB}= 17Hz, J_{BM}= 8Hz, J_{BX}= J_{BY}= 2.5Hz, $1H^B$, $-CH^M-CH^AH^B-C=CH^XH^Y$), M-Teilspektrum: δ_M= 5.51 (t, J= 8Hz, $1H^M$, $C_6H_5-CH^M-CH^AH^B-$), 5.67 (t, J= 2.5Hz, $1H^X$, $-C=CH^XH^Y$), 6.30 (t, J= 3Hz, $1H^Y$, $-C=CH^XH^Y$), 7.36 (s, 5H, $-C_6H_5$) ppm.- MS (70 eV): m/e = 174 (M^+), 105 ($C_6H_5CO^+$), 77 ($C_6H_5^+$), 68 ($M^+ - C_6H_5CHO$).-

$C_{11}H_{10}O_2$ (174.2)	Ber.	C	75.84	H	5.79
	Gef.	C	75.66	H	5.84

3.30.3. 2-(2'-Hydroxy-2'-phenylethyl)-acrylsäure 201b

2.45 g (10.0 mmol) 2-[2'-Phenyl-2'-(trimethylsilyloxy)ethyl]-acrylnitril 195b werden gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 50 mL 2N-Natronlauge verseift. Die angesäuerte wäßrige Lösung extrahiert man dann ohne vorheriges Erhitzen dreimal mit je 50 mL Ether. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat werden die vereinigten organischen Phasen eingeengt und der Rückstand aus wenig Ether/Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 1.50 g (7.8 mmol) (78%) 201b. Weiße Kristalle. Smp. 105-106 °C.- IR (KBr): 3400 (ν(O-H)), 3100-2400 (ν(O-H)), 1700 (ν(C=O)), 1630 (ν(C=C)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3/CD_3CN$): δ = 2.70 (d, J=

7Hz, 2H, $-CH_2-C=CH_2$), 4.90 (t, J= 7Hz, 1H, -CH-OH), 5.63 (s, 1H, OLefin-H), 5.94-6.40 (breit, 2H, -OH, -COOH), 6.27 (s, 1H, Olefin-H), 7.35 (s, 5H, C_6H_5-)ppm.- MS (70 eV): m/e = 192 (M^+), 174 (M^+-H_2O), 107 ($M^+- C_3H_4-COOH$), 79 (107 - CO), 77 ($C_6H_5^+$), 68 ($M^+- C_6H_5-CHO$).-

$C_{11}H_{12}O_3$ (192.2)	Ber.	C	68.74	H	6.29
	Gef.	C	68.98	H	6.34

3.30.4. S-(-)-2-(2'-Hydroxypropyl)-acrylsäure-γ-lacton 198d

Aus 1.83 g (10.0 mmol) S-(+)-2-[2'-(Trimethylsilyloxy)-propyl]-acrylnitril 195d erhält man 796 mg (7.1 mmol) (71%) 198d. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 86-90 °C/13 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.), (Racemat: Sdp. Lit.[111] 33 °C/0.02 Torr).- $[\alpha]_D^{25}$ = -36.3° (c = 5.85, CH_2Cl_2), (R-Enantiomer: Lit.[110] $[\alpha]_D^{25}$ = +33.8° (c = 5.82, CH_2Cl_2).- IR (100% Film): 3100 (ν(C-H)olefin.), 2980 und 2940 (ν(C-H)aliph.), 1760 (ν(C=O)), 1660 (ν(C=C)), 1440 und 1400 und 1385 und 1340 (δ(C-H)), 1280, 1260, 1205, 1165, 1110, 1085, 1040, 955, 815 cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.42 (d, J= 6Hz, 3H, $-CH_3$), ABMXY-System: A-Teilspektrum: δ_A= 2.55 (dxdxt, J_{AB}= 17Hz, J_{AM}= 6Hz, J_{AX}= J_{AY}= 3Hz, $1H^A$, $-CH^M-CH^AH^B-C=CH^XH^Y$), B-Teilspektrum: δ_B= 3.11 (dxdxt, J_{AB}= 17Hz, J_{BM} = 7Hz, J_{BX}= J_{BY}= 3Hz, $1H^B$, $-CH^M-CH^AH^B-C=CH^XH^Y$), M-Teilspektrum: δ_M= 4.69 (sext., J= 6Hz, $1H^M$, $-O-CH^M(CH_3)-CH^AH^B-$), XY-Teilspektrum: δ_X= 5.64 (t, J= 2.5Hz, $1H^X$, $-C=CH^XH^Y$), δ_Y= 6.22 (t, J= 3Hz, $1H^Y$, $-C=CH^XH^Y$) ppm.- MS (70 eV): m/e = 112 (M^+), 97 ($M^+- CH_3$), 68 ($M^+- H_3C-CHO$).-

$C_6H_8O_2$ (112.1)	Ber.	C	64.27	H	7.19
	Gef.	C	64.18	H	7.24

3.30.5. 2-(2'-Hydroxyethyl)-acrylsäure-γ-lacton 198e
Tulipalin A [111) 112)]

1.69 g (10.0 mmol) 2-[2'-(Trimethylsilyloxy)ethyl]-acrylsäurenitril 195e ergeben 441 mg (4.5 mmol) (45%) 198e. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 72-76 °C/13 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.), (Sdp. Lit.[112)] 57-60 °C/ 2 Torr; Lit.[111)] 38 °C/0.2 Torr).- IR (100% Film): 3080 (ν (C-H)olefin.), 2980 und 2910 (ν(C-H)aliph.), 1750 (ν(C=O)), 1655 (ν (C=C)), 1430 und 1390 und 1360 (δ(C-H)), 1250 und 1110 und 1015 (ν (C-O-C)), 960, 940, 810 cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 2.77-3.22 (m, 2H, $-CH_2-\dot{C}=CH_2$), 4.40 (t, J= 7Hz, 2H, $-CH_2-O-(CO)-$), 5.69 (t, J = 3Hz, 1H, Olefin-H), 6.25 (t, J= 3Hz, 1H, Olefin-H) ppm.- MS (70 eV): m/e = 98 (M^+), 68 (M^+ - CH_2O), 40 (68 - CO), 28 (CO).- GC (Kapillarsäule): > 98%.-

$C_5H_6O_2$ (98.1)	Ber.	C	61.22	H	6.16
	Gef.	C	61.02	H	6.27

3.30.6. 2-(trans-2'-Hydroxy-cyclohexyl)-acrylsäure-γ-lacton
198c [108) 109)]

2.23 g (10.0 mmol) 2-[trans-2'-(Trimethylsilyloxy)-cyclohexyl]-acrylnitril 195c werden unter Stickstoffschutz mit 3.44 g (20.0 mmol) wasserfreier p-Toluolsulfonsäure 189 in 40 mL Toluol 1.5 h am Rückfluß erhitzt. Dann verdünnt man mit Toluol, filtriert vom ausgefallenen Tosylamid ab und wäscht zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Solvens abgezogen und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Das in der Regel bereits feste Destillat kristallisiert man aus wenig Petrolether um.

Ausbeute: 624 mg (4.1 mmol) (41%) 198c. Weiße Nadeln. Smp. 37-38 °C (Smp. Lit. [109)] 38-39 °C). Sdp. 75-80 °C/0.05 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemp.), (Sdp. Lit.[108)] 70 °C/0.1 Torr).- IR (KBr): 3100 (ν(C-H) olefin.), 2940 und 2870 (ν(C-H)aliph.), 1770 (ν(C=O)), 1450 und 1410

und 1350 (δ(C-H), 1250, 1225, 1205, 1145, 1130, 1120, 1090, 1020, 990, 945, 915, 845, 815, 675 cm^{-1}.- ^1H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.05 -2.78 (m, 9H, $-(CH_2)_4-$, $-CH-C=CH_2$), 3.70 (txd, J_t= 10Hz, J_d= 4Hz, 1H, -CH-O-(CO)-), 5.39 (d, J= 3Hz, Olefin-H), 6.04 (d, J= 3Hz, 1H, Olefin-H) ppm.- MS (70 eV): m/e = 152 (M^+), 124 (M^+- CO), 123 (M^+- HCO), 109 (123 $-CH_2$), 106 (M^+- CO_2), 95 (123 - C_2H_4), 80 (106 - C_2H_2), 67 (95 - C_2H_4).-

$C_9H_{12}O_2$ (152.2)	Ber.	C	71.03	H	7.95
	Gef.	C	70.84	H	7.89

3.31. Darstellung von 1-Cyano-3,4-epoxy-butylidentriphenylphosphoran 209

Zu einer nach 3.16.3. dargestellten Lösung von 30.0 mmol Natriumcyanomethylentriphenylphosphoran 142 in 150 mL Benzol tropft man unter Kühlung 4.11 g (30.0 mmol) Epibromhydrin 207 und läßt 20 h bei Raumtemperatur reagieren. Dann trennt man das ausgefallene Natriumbromid über eine Fritte ab, engt das Filtrat ein und trocknet den Rückstand im Ölpumpenvakuum. Das Rohprodukt wird aus 200 mL Essigester und 100 mL Hexan umkristallisiert.
Ausbeute: 9.11 g (25.5 mmol) (85%) 209. Gelbe Kristalle. Smp. 125-127 °C (Zers., ab 115 °C Dunkelfärbung).- IR (KBr): 3050 (ν(C-H)aromat.), 2980 und 2910 (ν(C-H)aliph.), 2120 (ν(C≡N)), 1480 und 1430 (ν(C=C)arom.), 1100 (ν(C-P)), 1090, 760 und 710 und 685 (o.o.p.(Aromaten-H) cm^{-1}.- ^1H-NMR (60MHz, $CDCl_3$): δ = 1.87-2.55 (m, 3H, P=C(CN)-$-CH_2-$, $-CH\overset{a-O}{—}CH^bH^c$), 2.70 (t, J_{bc}= J_{ba}= 4.2Hz, $1H^b$, $-CH\overset{a-O}{—}CH^bH^c$), 2.85-3.20 (m, 1H, H^a, $-CH\overset{a-O}{—}CH_2$), 7.20-8.0 (m, 15H, Aromaten-H) ppm.- ^{31}P-NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ = 27.05 ppm.- MS (70 eV): m/e = 357 (M^+), 356 (M^+- H), 355 (M^+- H_2), 314 (M^+- C_2H_3O), 300 (314 - CH_2).-

$C_{23}H_{20}NOP$ (357.4)	Ber.	C	77.30	H	5.64	N	3.92
	Gef.	C	77.19	H	5.73	N	3.67

3.32. 4-Cyano-1,2-epoxy-4.-nonen 210

8.93 g (25.0 mmol) 1-Cyano-3,4-epoxy-butylidentriphenylphosphoran 209 und 2.15 g (25.0 mmol) Valeraldehyd 80b werden unter Stickstoffschutz in 100 mL Toluol 20 h am Rückfluß erhitzt. Dann zieht man das Solvens ab, kocht den Rückstand dreimal mit je 50 mL Hexan/Ether (1:1) aus und filtriert die Extrakte über eine Kieselgelsäule (Kieselgel 60). Das Eluat wird eingedampft und das Rohprodukt destillativ gereinigt.

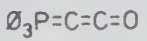
Ausbeute: 1.78 g (10.8 mmol) (43%) 210. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 74 °C/0.1 Torr.- IR (100% Film): 3040 (ν(C-H)olefin.), 2950 und 2920 und 2860 (ν(C-H)aliph.), 2265 (ν(C≡N)), 1630 (ν(C=C)), 1460 und 1400 und 1385 (δ(C-H)), 1255 (ν_s(C-O-C)), 970, 840 (ν_{as}(C-O-C)) cm^{-1}.- ^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$): δ = 0.92 (t, J= 7.2 Hz, 3x0.8H, -CH$_3$, E-Isomer), 0.93 (t, J= 7.2 Hz, 3x0.2H, -CH$_3$, Z-Isomer), 1.27-1.50 (m, 4H, H_3C-(CH_2)$_2$-), 2.21 (q, J= 7.3 Hz, 2x0.8H, -CH_2-CH=C(CN)-, E-Isomer), 2.35-2.47 (m, 2x0.8H und 2x0.2H, H_2C<O>CH-CH_2-C(CN)=CH-, E-Isomer, -CH_2-CH=C(CN)-, Z-Isomer), 2.57-2.66 (m, 2x0.2H und 1H^b, H_2C<O>CH--CH_2-C(CN)=CH-, Z-Isomer, H^bH^cC<O>CH^a-), 2.84 (t, J= 2.9 Hz, 1H^c, H^bH^cC<O>CH^a-), 3.06-3.12 (m, 1H^a, H^bH^cC<O>CH^a-), 6.30 (t, J= 7.6 Hz, 0.2H, Olefin-H, Z-Isomer), 6.51 (t, J= 7.6 Hz, 0.8H, Olefin-H, E-Isomer) ppm.- MS (70 eV): m/e = 165 (M^+), 164 (M^+- H), 163 (M^+- H_2), 136 (M^+- C_2H_5), 135 (164 - C_2H_5), 134 (163 - C_2H_5), 122 (M^+- C_3H_7), 120 (163 - C_3H_7), 108 (M^+- C_4H_9), 106 (163 - C_4H_9).- GC (Kapillarsäule): 76% E-Isomer, 19% Z-Isomer.-

$C_{10}H_{15}NO$ (165.2)	Ber.	C	72.69	H	9.15	N 8.48
	Gef.	C	72.68	H	9.08	N 8.33

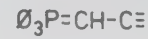
4. Zusammenfassung

(Die Nummerierung entspricht der des Haupttextes.)

C-C-Verknüpfungsreaktionen sind für die organische Chemie von essentieller Bedeutung. Klassische Beispiele hierfür sind die Wittig-Carbonylolefinierung und die Grignardreaktion.
Im Rahmen dieser Arbeit wurden nun - ausgehend von Ketenylidentriphenylphosphoran 34 bzw. Cyanomethylentriphenylphosphoran 141 - präparative Methoden entwickelt, die es erlauben, Kohlenstoffketten durch zwei aufeinanderfolgende C-C-Verknüpfungen aufzubauen, wobei die erste jeweils vom "metallorganischen" Typ ist, die zweite eine Wittigreaktion.

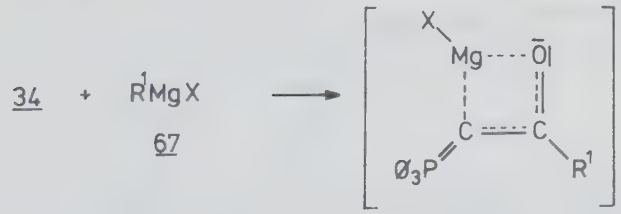


34



141

In diesem Sinn setzen sich Grignardreagenzien 67 mit Ketenylidentriphenylphosphoran 34 zu Ylidanionen der mutmaßlichen Struktur 79 um. Die Hydrolyse der Zwischenverbindungen 79 führt zu Acylyliden 68, so daß insgesamt eine kettenverlängernde Difunktionalisierung der Grignardverbindungen durch gleichzeitige Einführung der Carbonyl- und der Ylid-Funktion erfolgt:



79

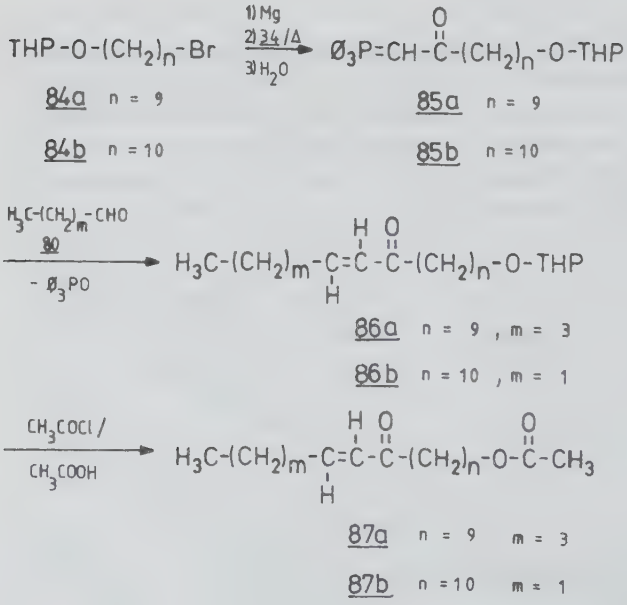
68

78

Die Wittigreaktion der Acylylide 68 liefert E-α,β-ungesättigte Ketone 78 [14) 15)], was insbesondere für verschiedene aliphatische Aldehyde 80 demonstriert wird.

Anwendungsmöglichkeiten dieser Strategie zum Aufbau von Ketonen zeigen die, im folgenden grob skizzierten, Synthesen von Pheromonen und Pheromonanaloga:

16-Acetoxy-(E)-5.-hexadecen-7-on 87a und 15-Acetoxy-(E)-3.-pentadecen-5-on 87b sind Carbonylhomologe von Lepidoptera-Pheromonen. Sie werden ausgehend von ω-(Tetrahydro-2'-pyranyloxy)-alkylbromiden 84 erhalten, deren Grignardreagenzien mit Ketenylidentriphenylphosphoran 34 zu den Acylyliden 85 reagieren. Deren Umsetzung mit Valeraldehyd 80 (m = 3) bzw. Propionaldehyd 80 (m = 1) ergibt die ungesättigten Ketone 86, die in die Pheromonanaloga 87 durch Umwandlung der Tetrahydropyranyloxy- in eine Acetoxygruppierung überführt werden:



84a n = 9 — 85a n = 9

84b n = 10 — 85b n = 10

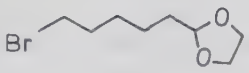
86a n = 9, m = 3

86b n = 10, m = 1

87a n = 9 m = 3

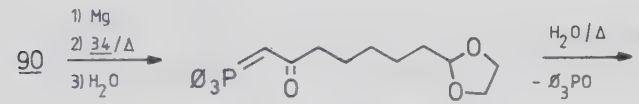
87b n = 10 m = 1

Die Synthese der Königinnensubstanz 95 erfolgt ausgehend vom Alkylhalogenid 90.

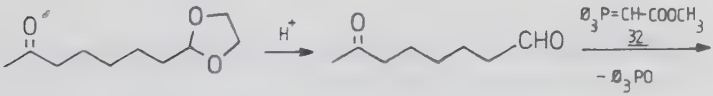


90

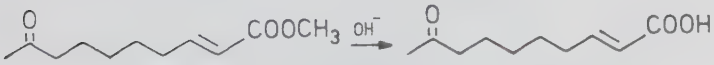
Hydrolyse des zunächst erhaltenen Acylylids 91 ergibt das Acetal 92, welches nach sauer Spaltung zum freien 7-Oxo-octanal 93 mit Carbomethoxymethylentriphenylphosphoran 32 zum E-α,β-ungesättigten Methylester 94 umgesetzt wird. Alkalische Verseifung des Esters führt dann zur Säure 95:



91



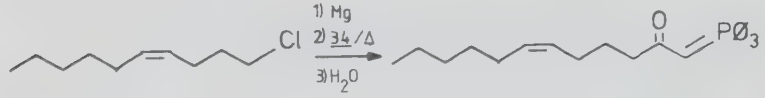
92 93



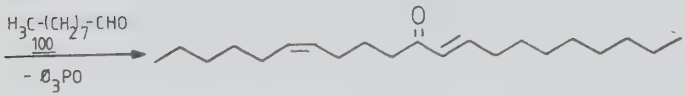
94 95

(Z)-6.-Heneicosen-11-on 103 und 1.,(Z)-6.-Heneicosadien-11-on 111 sind die Haupt- und die Nebenkomponente des Sexualpheromons der Douglas-Fir-Tussock-Moth (Orgyia pseudotsugata). Die Synthese von 103 gelingt über das Acylylid 99, das aus dem Halogenid 98 und 34 erhalten wird. Wittigreaktion mit Nonanal 100 zum Dienon 101 und selektive Reduktion der carbonylkonjugierten Doppelbindung in 101

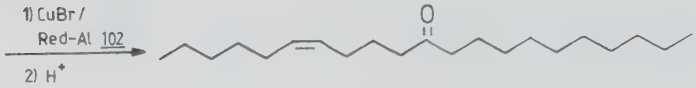
mit Kupfer-(I)-bromid und Natrium-bis-[(methoxy)-ethoxy]aluminium-dihydrid 102 liefert den Naturstoff 103:



98 99



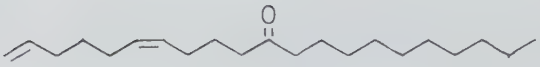
101



103

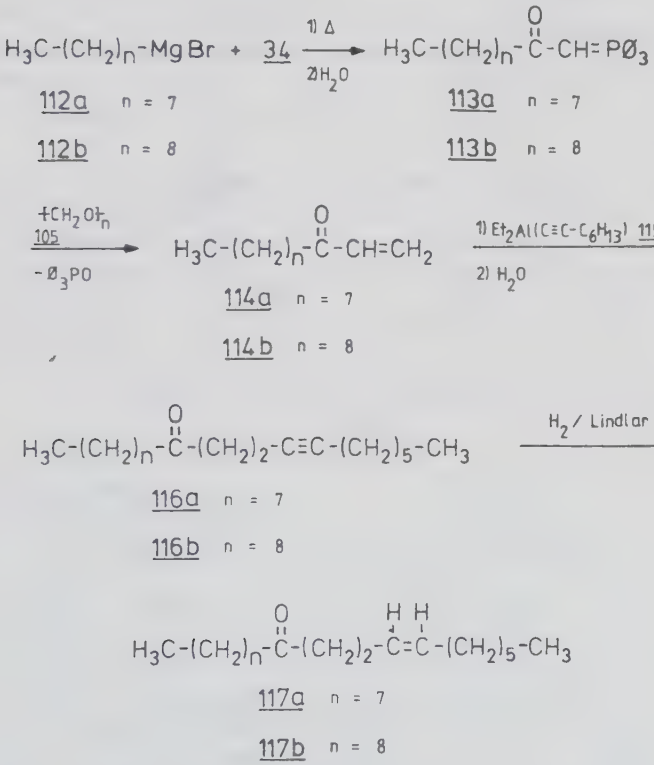
Die Nebenkomponente 111 wird ausgehend vom Halogenid 108 über eine analoge Reaktionsfolge synthetisiert.

108



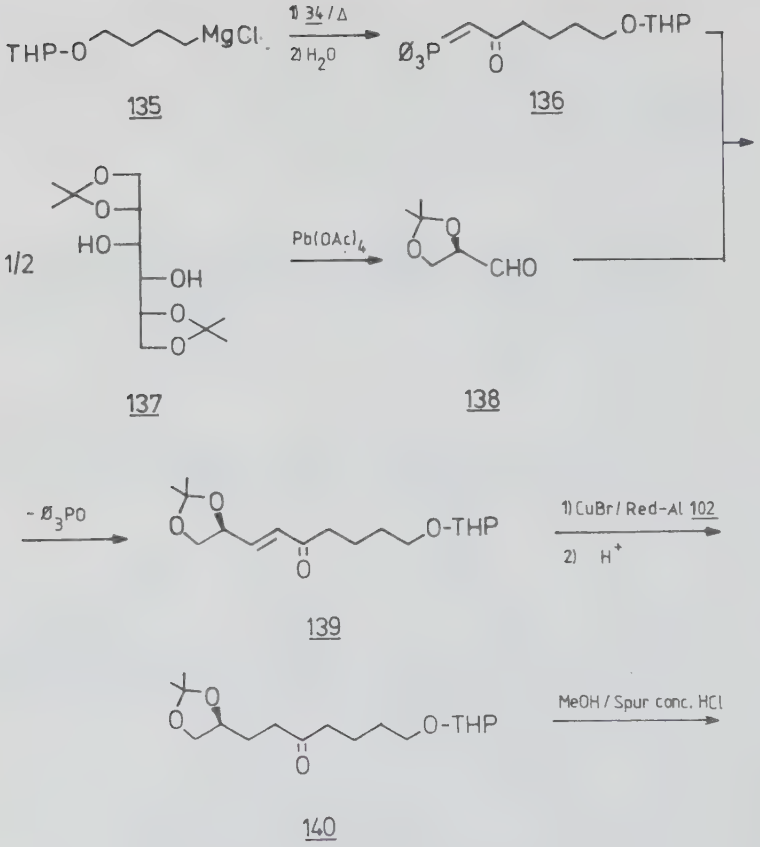
111

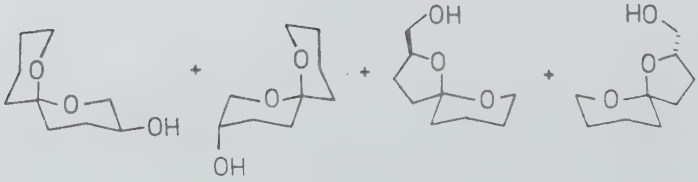
Zu den aktiven Komponenten des Pheromons der Pfirsichfruchtmotte (Carposina niponensis) 117a und 117b gelangt man über die 1-Alken-3-one 114, die aus den Grignardreagenzien 112, 34 und Paraformaldehyd 105 zugänglich sind. Die Kupplung der Alkenone 114 mit Diethyl-(1-octinyl)-aluminium 115 führt zu den Alkinonen 116, die sich zu den Pheromonen 117 partiell hydrieren lassen:



Das Alkenon 114b ist selbst ein Naturstoff, der im Verteidigungssekret von Soldaten der ostafrikanischen Termitenart Schedorhinotermes lamanianus Sjostedt entdeckt wurde.

3-Hydroxy-1,7-dioxa-spiro[5.5]undecan 124 ist eine Nebenkomponente

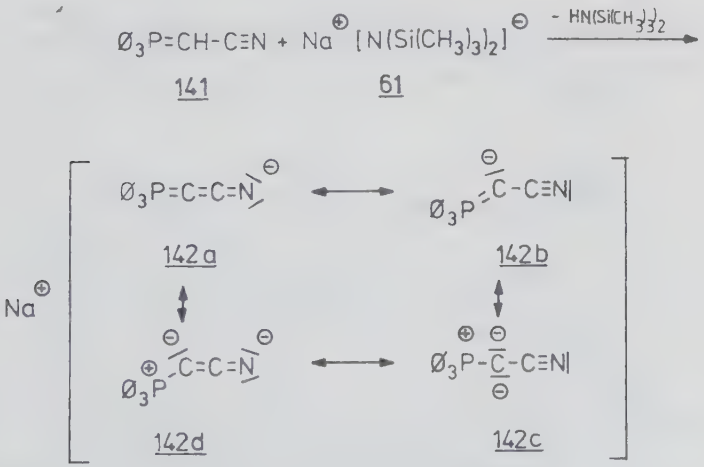




(3S,6S)- 124a (3S,6R)- 124b (2S,5S)- 134a (2S,5R)- 134b

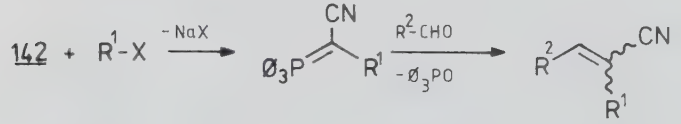
des Olivenfliegenpheromons (Dacus oleae). Die Synthese und Trennung eines optisch aktiven Diastereoisomerengemischs aus (3S,6S)-124 und (3S,6R)-124b gelingt unter Verwendung von R-Isopropylidenglycerinaldehyd 138 als chiralem Startmaterial. Seine Wittigreaktion mit dem Acylylid 136 (aus der Grignardverbindung 135 und 34 dargestellt) liefert das ungesättigte Keton 139, dessen Doppelbindung mit dem bereits erwähnten System Kupfer-(I)-bromid/Red-Al reduziert wird. Die saure Hydrolyse des maskierten Trihydroxyketons 140 ergibt ein Gemisch der vier möglichen Produktisomeren 124a,b und 134a,b, aus dem (3S,6S)-124a und (3S,6R)-124b durch präparative Mitteldruckchromatographie isoliert werden können.

Ausgehend von Cyanomethylentriphenylphosphoran 141 stellt der zweite Teil dieser Arbeit neue Methoden zum Aufbau von Nitrilen vor. 141 läßt sich mit Natrium-bis-(trimethylsilyl)amid 61 zu einem Ylidanion 142 deprotonieren, das isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden kann:



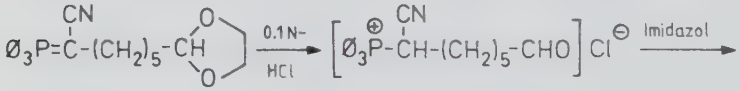
Mit Elektrophilen reagiert 142 regiospezifisch am ylidischen α-Kohlenstoffatom.
So liefert die Umsetzung mit Halogenverbindungen 150 (Alkylhalogeni-

-de, Trimethylchlorsilan, Brom) α-substituierte Cyanomethylentriphenylphosphorane 151, deren Wittigreaktion mit Aldehyden 80 zu α-verzweigten, α,β-ungesättigten Nitrilen 156 führt. Das E-Isomere entsteht dabei jeweils im Überschuß:

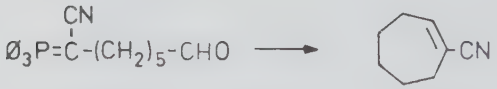


150 151 156 E>Z

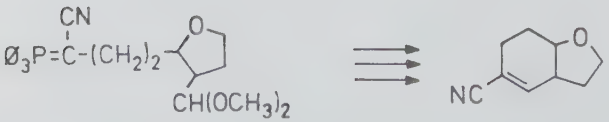
Enthält der Rest R^1 eine acetalgeschützte Aldehydfunktion (151f, 151g), so werden nach deren saurer Hydrolyse durch intramolekulare Wittigreaktion cyclische α,β-ungesättigte Nitrile erhalten (162, 165).



151f 160

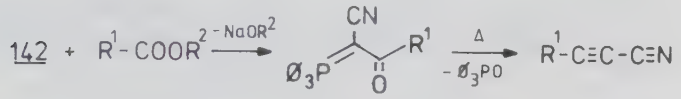


161 162



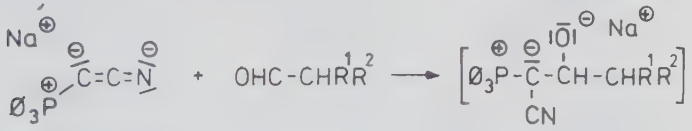
151g 165

Carbonsäureester 166 (auch enolisierbare) setzen sich mit dem Ylidanion 142 zu acylierten Cyanomethylentriphenylphosphoranen 168 um, deren Pyrolyse zu 1-Alkinylnitrilen 172 führt:

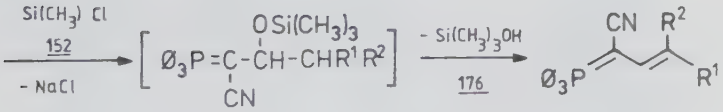


166 168 172

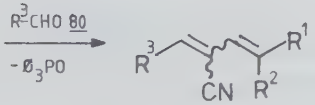
Läßt man 142 nacheinander mit Aldehyden vom Typ 173 und Trimethylchlorsilan 152 reagieren, so isoliert man nicht die erwarteten Ylide 175, sondern die durch Abspaltung von Trimethylsilanol 176 entstandenen α,β-ungesättigten Cyanoylide 177, welche (falls R^2 = H) spezifisch als E-Isomere gebildet werden.
Die Wittigreaktion der Ylide 177 mit Aldehyden 80 liefert (n+1)-Cyano-(n,n+2)-alkadiene 181, deren zweite Doppelbindung als E/Z-Gemisch anfällt (E>Z).



142 173 174

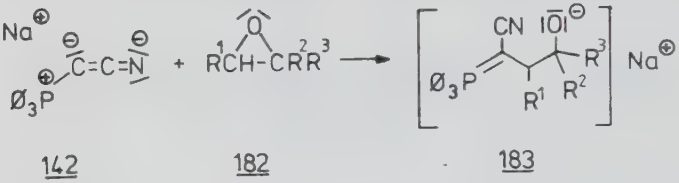


175 177

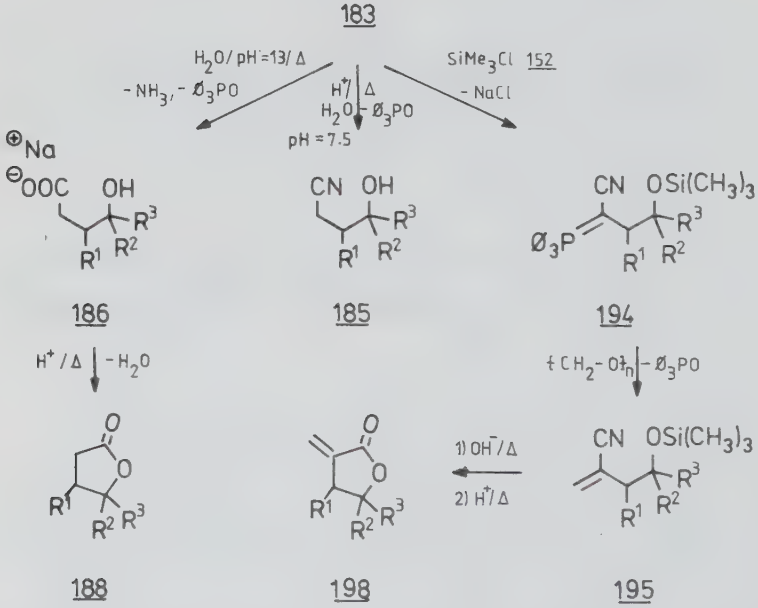


181

Die Ringöffnung von Epoxiden 182 durch das Ylidanion 142 erfolgt regioselektiv am niedriger substituierten Kohlenstoffatom:

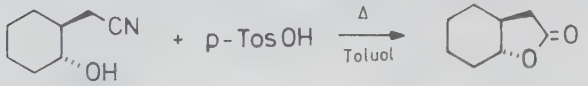


142 182 183



Die alkalische Hydrolyse des Primärprodukts 183 führt unter Ylid- und Nitrilverseifung zu den Hydroxycarboxylaten 186, welche sich säurekatalysiert zu γ-Butyrolactonen 188 cyclisieren lassen. Die neutrale Hydrolyse bleibt dagegen auf der Stufe der Hydroxynitrile 185 stehen.

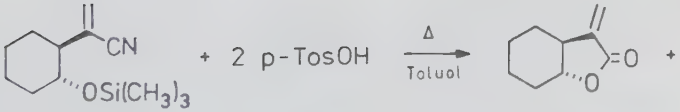
Setzt man das Primärprodukt 183 mit Trimethylchlorsilan 152 um, so erhält man die O-silylierten Cyanoylide 194, deren Wittigreaktion mit Paraformaldehyd die substituierten Acrylnitrile 195 liefert. Diese werden durch alkalische Nitrilverseifung und anschließende säurekatalysierte Lactonisierung in α-Methyleno-γ-butyrolactone 198 überführt, die als Naturstoffe mit z.T. bakterizider, fungizider oder cytostatischer Wirkung weit verbreitet sind.
Die Lactone 188c und 198c werden durch Reaktion des Hydroxynitrils 185c bzw. des Acrylnitrils 195c mit einem bzw. zwei Äquivalenten p-Toluolsulfonsäure in absolutem Toluol erhalten.



185c 189 188c

p-Tos-NH_2

190



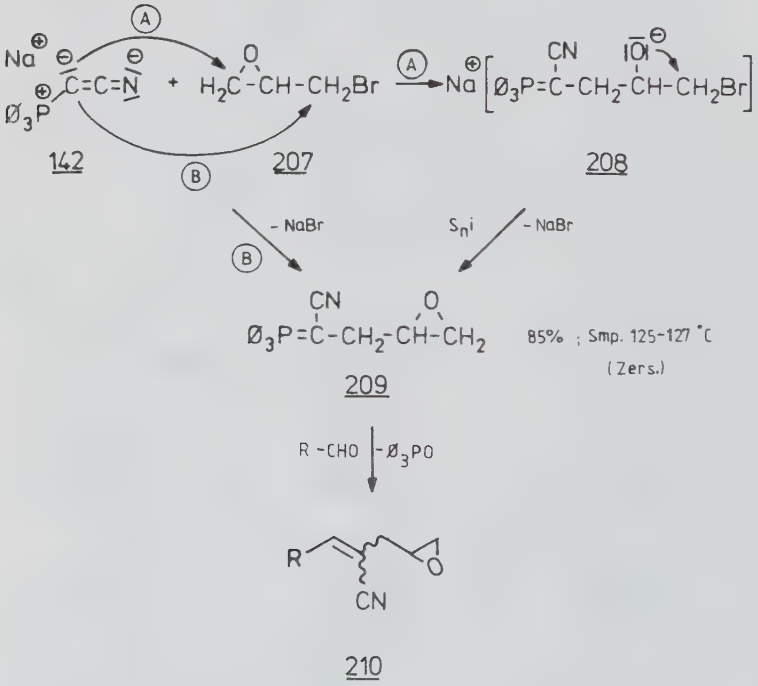
195c 189 198c

+ Tos-NH_2 + [Tos-$Si(CH_3)_3$]

190 203

Der Mechanismus dieser neuen Lactonisierungsmethode wird in 2.2.5.2. und 2.2.5.3.3. diskutiert.

Epibromhydrin 207 reagiert mit 142 zum (2,3-Epoxypropyl)-cyanomethylentriphenylphosphoran 209, das entweder durch intramolekulare Substitution des Primärprodukts 208 (Weg A) oder aber durch direkte Substitution am Halogenkohlenstoffatom entsteht (Weg B).
Wie am Beispiel Valeraldehyd 80 (R = C_4H_9) gezeigt, liefert die Wittigreaktion des Ylids 209 α-(2,3-Epoxypropyl)-α,β-ungesättigte Nitrile 210, die als E,Z-Gemische entstehen.



5. Literaturverzeichnis

1) G. Wittig und G. Geissler, Liebigs Ann. Chem. 580 (1953) 44.
2) E.J. Corey und J. Kang, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 4724.
3) E.J. Corey, J. Kang und K. Kyler, Tetrahedron Lett. 1985 555.
4) B. Schaub, T. Jenny und M. Schlosser, Tetrahedron Lett. 1984 4097.
5) B. Schaub und M. Schlosser, Tetrahedron Lett. 1985 1623.
6) C. Broquet und M. Simalty, Tetrahedron Lett. 1972 933.
7) C. Broquet, Tetrahedron 29 (1973) 3595.
8) A.M. Van Leusen, B.A. Reith, A.J.W. Iedema und J. Strating, Rec. Trav. Chim. Pays Bas 91 (1972) 37.
9) H.J. Bestmann, R. Besold und D. Sandmeier, Tetrahedron Lett. 1975 2293.
10) J. Buckle und P.G. Harrison, J. Organomet. Chem. 77 (1974) C 22.
11) J.D. Taylor und J.F. Wolf, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972 876.
12) E.A. Sancaktar, J.D. Taylor, J.V. Hay und J.F. Wolfe, J. Org. Chem. 41 (1976) 509.
13) M.P. Cooke, Jr., J. Org. Chem. 38 (1973) 4082.
14) F. Ramirez und S. Dershowitz, J. Org. Chem. 22 (1957) 41.
15) H.J. Bestmann und B. Arnason, Chem. Ber. 95 (1962) 1513.
16) M.P. Cooke, Jr. und R. Goswami, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 7891.
17) M.P. Cooke, Jr. und R. Goswami, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 642.
18) M.P. Cooke, Jr., Tetrahedron Lett. 1979 2199.
19) M.P. Cooke, Jr. und D.L. Burman, J. Org. Chem. 47 (1982) 4955.
20) H.J. Bestmann und C. Geismann, Liebigs Ann. Chem. 1977 282.
21) M.P. Cooke, Jr., J. Org. Chem. 47 (1982) 4963.
22) C.N. Mathews und G.H. Birum, Tetrahedron Lett. 1966 5707.
23) H.J. Bestmann, Angew. Chem. 89 (1977) 361; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16 (1977) 349.
24) H.J. Bestmann und D. Sandmeier, Angew. Chem. 87 (1975) 630; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14 (1975) 634; Chem. Ber. 113 (1980) 274.
25) M. Schmidt, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1984.
26) H.J. Bestmann, M. Schmidt und R. Schobert, Angew. Chem. 97 (1985) 418; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24 (1985) 405.
27) H.J. Bestmann, Angew. Chem. 77 (1965) 651; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4 (1965) 645.

28) H.J. Bestmann und R. Zimmermann, Fortschr. Chem. Forsch. 20 (1971) 1.

29) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 13/2a, S. 286 f, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1973.

30) A. Fujiwara, H. Takahashi und M. Ohta, Bull. Chem. Soc. Jpn. 35 (1962) 2042.

31) G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87 (1954) 1318.

32) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. E1, S. 11, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1982.

33) H.J. Bestmann, Pure Appl. Chem. 52 (1980) 771.

34) H.J. Bestmann, Pure Appl. Chem. 51 (1979) 515.

35) R. Luft, Ann. Chim. 4 (1959) 745.

36) Übersicht: H.J. Bestmann und O. Vostrowsky, Chem. Phys. Lipids 24 (1979) 335.

37) H.J. Bestmann und O. Vostrowsky, in: R. Wegler, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Vol. 6, S. 33 ff, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1980.

38) F.L.M. Pattison, J.B. Stothers und R.G. Woolford, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 2255.

39) K. Mori, Tetrahedron 30 (1974) 3807.

40) M. Schwarz und R.W. Waters, Synthesis 1972 567.

41) K. Eiter, Liegigs Ann. Chem. 658 (1962) 91.

42) H.J. Bestmann, R. Kunstmann und H. Schulz, Liebigs Ann. Chem. 699 (1966) 33.

43) T. Fujisawa, T. Sato und T.Itoh, Chem. Lett. 1982 219.

44) E.F. Degering und G. Boatright, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 5137.

45) E.J. Corey und J.W. Suggs, Tetrahedron Lett. 1975 2647.

46) Organikum, VEB Verlag der Wissenschaften, 9. Aufl., S. 549, Berlin 1970.

47) R.G. Smith, G.E. Daterman und G.D. Daves, Jr., Science 188 (1975) 63.

48) L.M. Smith, R.G. Smith, T.M. Loehr, G.D. Daves, Jr., G.E. Daterman und R.H. Wohleb, J. Org. Chem. 43 (1978) 2361.

49) R.G. Smith, G.D. Daves, Jr. und G.E. Daterman, J. Org. Chem. 40 (1975) 1593.

50) P.J. Kocienski und G.J. Cernigliaro, J. Org. Chem. 41 (1976) 2927.

51) M. Fetizon und C. Lazare, J. Chem. Soc. Perkin I 1978 842.
52) B. Åkemark und A. Ljungqvist, J. Org. Chem. 43 (1978) 4387.
53) K. Kondo und S. Murahashi, Tetrahedron Lett. 1979 1237.
54) K. Mori, M. Uchida und M. Matsui, Tetrahedron 33 (1977) 385.
55) G. Zweifel und N.R. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 5919.
56) J.E. Hernandez, A. Cisneros und S. Fernandez, Synth. Commun. 13 (1983) 191.
57) G. Cahiez, A. Alexakis und J.F. Normant, Tetrahedron Lett. 1980 1433.
58) H.J. Bestmann und M. Schmidt, Tetrahedron Lett. 1985 6171.
59) M.F. Semmelhack, R.D. Staufer und A. Yamashita, J. Org. Chem. 42 (1977) 3180.
60) Y. Tamaki, K. Honma und K. Kawasaki, Appl. Entomol. Zool. 12 (1977) 60.
61) S. Tamada, K. Mori und M. Matsui, Agric. Biol. Chem. 45 (1981) 439.
62) A.M. Sorochinskaya, R.I. Ishchenko und B.G. Kovalev, Khim. Sel' sk. Khoz. 18 (1980) 32.
63) N. Yoshinobu, K. Mitsugu, W. Shoji und H. Shuichi, Agric. Biol. Chem. 45 (1981) 439.
64) O.P. Vig, M.L. Sharma, K.C. Toneja und N. Malik, Indian J. Chem., Sec. B 20 B (1981) 863.
65) L. Mengying, Z. Xiaonong und Y. Zhongcheng, Huaxue Xuebao 39 (1981) 475.
66) J.E. Hernandez, A. Cisneros und S. Fernandez, Synth. Commun. 13 (1983) 191.
67) J. Hooz und R.B. Layton, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 7320.
68) G.D. Prestwich, M. Kaib, W.F. Wood und J. Meinwald, Tetrahedron Lett. 1975 4701.
69) W. Francke, V. Heemann, B. Gerken, J.A.A. Renwick und J.P. Vité, Naturwissenschaften 64 (1977) 590.
70) W. Francke, G. Hindorf und W. Reith, Angew. Chem. 90 (1978) 915.
71) R. Baker, R.H. Herbert, P.E. House, O.T. Jones und W. Reith, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980 52.
72) R. Baker, R.H. Herbert und A.H. Parton, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982 601.
73) K. Mori, T. Uematsu, H. Watanabe, K. Yangi und M. Minobe, Tetra-

hedron Lett. 1984 3875.

74) K. Mori, H. Watanabe, K. Yanagi und M. Minobe, Tetrahedron 41 (1985) 3663.

75) K. Mori und H. Watanabe, Tetrahedron Lett. 1984 6025.

76) H.J. Bestmann und M. Schmidt, Tetrahedron Lett. 1986 1999.

77) E. Baer und H.O.L. Fischer, J. Biol. Chem. 127 (1939) 463.

78) H.J. Bestmann und S. Pfohl, Liebigs Ann. Chem. (1974) 1688.

79) H.J. Bestmann und M. Schmidt, Angew. Chem. (im Druck).

80) H.J. Bestmann und G. Schmid, Chem. Ber. 113 (1980) 3369.

81) Th.A. Albright, P. Hofmann und A.R. Rossi, Z. Naturforsch. 35b (1980) 343.

82) H.J. Bestmann, A.J. Kos, K. Witzgall und P.v.R. Schleyer, Chem. Ber. 119 (1986) 1331.

83) D. Martin und H.J. Niclas, Chem. Ber. 100 (1967) 187.

84) A.J. Speziale und K.W. Ratts, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 2790.

85) U.E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon und S. Sternhell, Tetrahedron 25 (1969) 691.

86) E.W. Colvin, Silicon in Organic Chemistry, S. 22 ff, S. 97 ff, Butterworths, London (1981).

87) A. Hosomi, H. Hashimoto und H. Sakurai, Tetrahedron Lett. 1980 951.

88) H.J. Bestmann und R. Schobert, Angew. Chem. 95 (1983) 810; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1983) 780.

89) S.T.D. Gough und S. Trippet, J. Chem. Soc. 1962 2333.

90) H.J. Bestmann, Chem. Ber. 95 (1962) 58.

91) S. Ito, S. Satsumabayachi, T. Ohsugi und A. Fukata, Nippon Shika Daigaku Kiyo 1976 99.

92) V.G. Glukhovtsev, S.S. Spektor und G.I. Nikishin, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1969 1592.

93) M. Mousseron und M. Canet, Bull. Soc. Chim. Fr. 1952 190.

94) R. Fittig und E. Hjelt, Liebigs Ann. Chem. 208 (1881) 68.

95) B. Helferich und T. Malkomes, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55 (1922) 704.

96) R. Fittig und H.W. Jayne, Liebigs Ann. Chem. 216 (1883) 103.

97) M.S. Newman und C.A. Van der Werf, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) 234.

98) W. Herz und L.A. Glick, J. Org. Chem. 28 (1963) 2970.

99) H.M.R. Hoffmann und J. Rabe, Angew. Chemie 97 (1985) 96.
100) N. Petragnani, H.M.C. Ferraz und C.V.J. Silva, Synthesis 1986 157.
101) H. Nishiyama, H. Yokoyama, S. Narimatsu und K. Itoh, Tetrahedron Lett. 1982 1267.
102) A.P. Kozikowski und A.K. Gosh, Tetrahedron Lett. 1983 2623.
103) J.R. Norton, K.E. Shenton und J. Schwarz, Tetrahedron Lett. 1975 51.
104) T.F. Murray, E.G. Samsel, V. Varma und J.R. Norton, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 7520.
105) T.F. Murray, V. Varma und J.R. Norton, J. Org. Chem. 43 (1978) 353.
106) R.M. Adlington und A.G.M. Barret, J. Chem. Soc. Perkin I 1981 2848.
107) M. Okabe, M. Abe und M. Tada, J. Org. Chem. 47 (1982) 1775.
108) J.A. Marshall und N. Cohen, J. Org. Chem. 30 (1965) 3475.
109) N. Petragnani und H.M. Ferraz, Synthesis 1978 476.
110) L.D. Martin und J.K. Stille, J. Org. Chem. 47 (1982) 3630.
111) E.R.H. Jones, T.Y. Shen und M.C. Whiting, J. Chem. Soc. 1950 230.
112) C.J. Cavallito und T.H. Haskell, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946) 2332.
113) R. Tschesche, F.J. Kämmerer und G. Wulff, Chem. Ber. 102 (1969) 2057.
114) B.H.H. Bergmann, J.C.M. Beijersbergen, J.C. Overeem und A. Kaars Sijpesteijn, Rec. Trav. Chim. Pays Bas 86 (1967) 709.
115) O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Ruegg, G. Ryser und P. Zeller, Helv. Chim. Acta 40 (1957) 1242.
116) A. Butenandt, E. Hecker, M. Hopp und W. Koch, Liebigs Ann. Chem. 658 (1962) 39.
117) H. Spiegelberg und K. Doebel, Helv. Chim. Acta 39 (1956) 283.
118) K.H. Koschatzky, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1979.
119) R. Loftfield, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 1366.
120) J.F. Le Borgne, J. Organomet. Chem. 122 (1976) 123.
121) R.J. Parry, M.G. Kunitani und O. Viele, III, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975 321.

122) M. Barbier und M.F. Hugel, Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 1 991.

123) C.F. Hauser, T.W. Brooks, M.L. Miles, M.A. Raymond und G.B. Butler, J. Org. Chem. 28 (1963) 372.

124) G. Zweifel und N.R. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 918.

125) H.J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, Chem. Ber. 109 (1976) 1694.

126) J. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. 94 (1961) 1540.

127) a) M. Miyano und M.A. Stealy, J. Org. Chem. 40 (1975) 2840.
b) E.Z. Dajani, L.F. Rozek, J.H. Sanner und M. Miyano, J. Med. Chem. 1976 1007.

128) H.P. Kaufmann und W. Stamm, Chem. Ber. 91 (1958) 2121.

129) S. Trippet und D.M. Walker, J. Chem. Soc. 1959 3874.

130) J.F. Wagenknecht und W.V. Baizer, J. Org. Chem. 31 (1966) 3685.

131) G.P. Schiemenz und H. Engelhard, Chem. Ber. 94 (1961) 576.

132) H. Frauenrath und T. Philipps, Tetrahedron 41 (1985) 1135. Nur die Überlassung einer größeren Menge 150g sei gedankt.

133) B. Seuring und D. Seebach, Helv. Chim. Acta 60 (1977) 1175.

Lebenslauf

Martin Schmidt

Geboren:	26.08.1958 in Lehrberg/Mfr.
Eltern:	Hans Schmidt, Landwirt Edith Schmidt, geb. Pompl, Lohnbuchhalterin
Volksschule:	1964 - 1968 in Lehrberg
Gymnasium:	1968 - 1977 Platen-Gymnasium in Ansbach
Abitur:	Juni 1977
Wehrdienst:	Juli 1977 - Sept. 1978 in Bruchsal und Sonthofen/Allg.
Studienbeginn:	Nov. 1978 an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Diplomchemiker-vorprüfung:	Nov. 1980
Diplomchemiker-hauptprüfung:	Feb. 1983
Diplomarbeit:	April 1983 - April 1984 bei Prof. Dr. H.J. Bestmann
Dissertation:	Mai 1984 - Juli 1986 bei Prof. Dr. H.J. Bestmann

Offsetdruck · Fotodruck · Hogl · Hauptstraße 109 · 8520 Erlangen · Tel. 09131/22990